

UNIVERSIDAD CARLOS III MADRID



DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO BILINGUE EN INGENIERIA MECANICA

***Título:* ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE ALEACIONES DE TITANIO POR PROCESOS DE DIFUSIÓN.**

Autor: Emiliano González Trigueros

Coordinadora: Dra. Elena Gordo Orderiz

Dra. Sophia Alexandra Tsipas

Leganés, septiembre 2013

Título: Estudio de la modificación superficial de aleaciones de titanio por procesos de difusión.

Autor: Emiliano González Trigueros

Coordinadora: Dra. Elena Gordo Orderiz

Dra. Sophia Alexandra Tsipas

EL TRIBUNAL

PRESIDENTE: BELEN LEVENFELD LAREDO

SECRETARIO: JOAQUIN ELOY-GARCIA CARRASCO

VOCAL: XAVIER SOLDANI

SUPLENTE: MARIA JESUS LOPEZ BOADA

Resumen:

Actualmente en el mundo existe una demanda de materiales complejos para aplicaciones biomecánicas o aeroespaciales. El titanio es un material que tiene un gran interés debido a sus excelentes propiedades. Sin embargo, el titanio tiene ciertos inconvenientes como la baja resistencia al desgaste, un elevado módulo de Young lo cual es desfavorable a la hora de utilizarlo como biomaterial.

Este proyecto pretende obtener superficies con alto contenido de aleantes betágenos mediante el proceso de difusión. Dos aleantes metálicos se van a emplear en este experimento el niobio (Nb) y el molibdeno (Mo). Se difunden sobre titanio elemental (Ti) y la aleación comercial Ti-64 (Compuesta por Ti-6Al-4V). El Nb y Mo se utilizarán en forma de polvo con el fin de aumentar la superficie de contacto y así optimizar la difusión.

Para cumplir los objetivos se realizaron distintos experimentos. Ambos Mo y Nb van a difundir sobre muestras de Ti y Ti-64 a 750° y a 1100°. El tiempo de difusión a 1100°C fue de 3h mientras que los experimentos realizados a 750° fue de 6h.

Por otra parte se van a simular estos experimentos con DICTRA. Los resultados de la simulación se utilizan para compararlos con los resultados experimentales. El análisis de los resultados hace que se apruebe la simulación de DICTRA ya que los resultados de la simulación y los experimentales concuerdan entre sí.

Este proyecto logra cambiar las propiedades microestructurales de una superficie de muestras de Ti y Ti-64, como se ha caracterizado mediante SEM. En particular los experimentos a 1100° mediante difusión se han creado superficies con fases $\alpha+\beta$ tanto equiaxial como laminar y fase β cumpliéndose así los objetivos marcados en el proyecto.

Abstract:

Currently there is a worldwide demand for complex materials eligible for applications in the field of biomechanics and of aerospace engineering. Titanium has attracted a lot of attention because of their properties. However, there are several properties which can be improved. Titanium has low wear resistance and a high Young modulus which is a handicap in order to build biomaterials.

The goal of the experiment is to obtain surfaces with high content of beta enhancing alloys by diffusion process at settled temperatures and timing. Two metal alloys are selected, niobium (Nb) and molybdenum (Mo). In separate experiments they are diffused over pure Titanium (Ti) and over Ti-64 commercial alloy (the latter is composed of Ti-6Al-4V). By using powder alloy the surface of diffusion is maximized.

For this aim different experiments were performed. Mo and Nb were diffused in Ti and Ti-64 pieces at 1100° and 750°. The experiments at 1100°C will diffuse over 3 h meanwhile 750°C will diffuse over 6 h.

More over the experiment were simulated using DICTRA. These results were compared to the real results of the experiment. DICTRA results were reliable because they were similar to real experiment results.

The experiment succeeds in changing the microstructural properties of the surface of Ti and Ti-64 samples as characterized by SEM. In particular, by using diffusion process at 1,100 °C surfaces with a beta and alpha plus beta structures are obtained achieving the goals of the project.

Índice

Resumen	2
Abstract	3
Índice	4
Índice de tablas	5
Índice de figuras	6
Cap 1 Objetivos y fases de desarrollo	9
Cap 2 Introducción	10
2.1 Aspectos básicos del titanio y sus aleaciones	
2.1.1 Propiedades fundamentales del titanio	
2.1.2 Procesos de obtención del titanio	
2.1.3 Aleaciones de titanio	
2.1.4 Propiedades de las aleaciones del titanio	
2.1.5 Propiedades de la aleación Ti-64	
2.1.6 Oxidación del titanio.	
2.1.7 Aleante Molibdeno	
2.1.8 Aleante Niobio	
2.2 Tratamientos superficiales	
2.3 Proceso de difusión	
2.4 Funcionamiento del activador	
Cap 3 Procedimiento experimental	25
3.1 Materiales empleados	
3.2 Preparación de las muestras de Ti	
3.3 Preparación del slurry para la difusión	
3.4 Difusión sobre el titanio	
3.5 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	
3.6 Recubrimiento de cobre	
3.7 Embutición de las piezas	
3.8 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)	
3.9 Software de simulación DICTRA TERMOCALC	
Cap 4 Resultados	32
4.1 Cálculos previos al experimento utilizando las leyes de Fick.	
4.2 Simulación numérica de los experimentos utilizando DICTRA TERMOCALC software	
4.3 Resultados experimentales	
4.3.1 Resultados de los experimentos realizados a 1100°C	
4.3.2 Resultados de los experimentos realizados a 750°	
Cap 5 Conclusiones y futuras líneas de investigación	67
5.1 Conclusiones	
5.2 Futuras líneas de investigación	
Cap 6 Referencias	69

Índice de tablas

Cap 2

- Tabla 2.1 Principales propiedades del titanio
- Tabla 2.2 Energía de activación y difusividad de Nb y Mo en Ti.

Cap 3

- Tabla 3.1 Características del polvo de Nb
- Tabla 3.2 Características del polvo de Mo
- Tabla 3.3 Características del cloruro de amonio
- Tabla 3.4 Composición de la masilla a difundir

Cap 4

- Tabla 4.1 Difusividad del Mo y Nb a las temperaturas del experimento
- Tabla 4.2 Valores de tiempo calculados para las profundidades preestablecidas
- Tabla 4.3 Profundidad teórica de cada experimento en μm para 3 y 6 h
- Tabla 4.4 Análisis de los puntos de la figura 4.23
- Tabla 4.5 Análisis de los puntos de la figura 4.25
- Tabla 4.6 Análisis de los puntos de la figura 4.27
- Tabla 4.7 Comparación de resultados para experimentos a 1100°C
- Tabla 4.8 Porcentaje en peso de N, Mo y Ti en el punto 3 de la figura 4.30
- Tabla 4.9 Análisis de los puntos de la figura 4.34
- Tabla 4.10 Análisis de los puntos de la figura 4.37
- Tabla 4.11 Análisis de los puntos de la figura 4.39
- Tabla 4.12 Análisis de los puntos de la figura 4.40
- Tabla 4.13 Análisis de los puntos de la figura 4.42
- Tabla 4.14 Análisis de los puntos de la figura 4.44
- Tabla 4.15 Análisis de los puntos de la figura 4.45
- Tabla 4.16 Análisis de los puntos de la figura 4.46

Índice de figuras:

Cap 2

- Figura 2.1 Reacción de obtención del tetracloruro de titanio
- Figura 2.2 Proceso de obtención de TiCl_4
- Figura 2.3 Obtención del titanio esponja
- Figura 2.4 Estructura molecular α y β del titanio
- Figura 2.5 Clasificación de las aleaciones del titanio según sus aleantes
- Figura 2.6 Proceso de obtención de piezas laminadas de titanio
- Figura 2.7 efecto de la velocidad de enfriamiento en la fase β laminar
- Figura 2.8 Resistencia a fatiga en función de la cantidad de fase α
- Figura 2.9 Proceso de obtención de piezas de titanio con estructura bimodal.
- Figura 2.10 Proceso de obtención de piezas de titanio equiaxiales
- Figura 2.11 Velocidad de enfriamiento frente a la resistencia
- Figura 2.12 Mineral de niobio
- Figura 2.13 Diagrama de fase Ti-Nb
- Figura 2.13 Mineral de molibdeno
- Figura 2.14 Diagrama de fase Ti-Mo
- Figura 2.15 Proceso de difusión por vacantes
- Figura 2.16 Proceso de difusión intersticial

Cap 3

- Figura 3.1 Cortadora
- Figura 3.2 Lijadora
- Figura 3.3 Limpiadora de ultrasonidos
- Figura 3.4 Muestras preparadas para su introducción en el horno
- Figura 3.5 DRX PHILIPS X-PERT
- Figura 3.6 Preparación metalográfica de las piezas
- Figura 3.7 Embutidora
- Figura 3.8 SEM PHILIPS XL-30 con EDAX integrado

Cap 4

- Figura 4.1 Difusión del Mo en Ti a 750°C
- Figura 4.2 Difusión del Nb en Ti a 750°C
- Figura 4.3 Difusión de Mo en Ti a 1100°C
- Figura 4.4 Difusión de Nb en Ti a 1100°C
- Figura 4.5 Condiciones de contorno experimento Ti con difusión de Mo a 1100°C
- Figura 4.6 Porcentaje en peso de Mo con respecto a la distancia a la superficie de la pieza en Ti a 1100°C
- Figura 4.7 Condiciones de contorno del experimento Ti con difusión de Nb a 1100°C

- Figura 4.8 Porcentaje en peso de Nb con respecto a la distancia a la superficie de la pieza en Ti a 1100°C
- Figura 4.9 Condiciones de contorno del experimento de difusión de Mo en Ti-64 a 1100°C
- Figura 4.10 Porcentaje en peso de Al, Mo, V con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°C
- Figura 4.11 Condiciones de contorno del experimento de difusión de Nb en Ti-64 a 1100°C
- Figura 4.12 Porcentaje en peso de Nb con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°
- Figura 4.13 Porcentaje en peso de V con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°
- Figura 4.14 Porcentaje en peso de Al con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°
- Figura 4.15 Porcentaje en peso de Nb, Al, V con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°
- Figura 4.16 Porcentaje en peso de Mo con respecto a la distancia a la superficie en Ti a 1100°C
- Figura 4.17 Especies gaseosas probables en los experimentos de Mo
- Figura 4.18 Especies gaseosas probables en los experimentos de Nb
- Figura 4.19 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C
- Figura 4.20 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C
- Figura 4.21 20 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C
- Porcentaje en peso de Mo y Ti con respecto a la profundidad
- Figura 4.23 20 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C con activador
- Figura 4.24 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Mo a 1100°C y activador
- Figura 4.25 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 1100°C
- Figura 4.26 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 1100°C
- Figura 4.27 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 1100°C con activador
- Figura 4.28 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Nb a 1100°C con activador
- Figura 4.29 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 1100°C
- Figura 4.30 Porcentaje en peso de Al, Mo, V y Ti con respecto a la profundidad
- Figura 4.31 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 1100°C

- Figura 4.32 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 1100°C
- Figura 4.33 Porcentaje en peso de Al, Mo, Ti, V con respecto a la profundidad
- Figura 4.34 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 1100°C
- Figura 4.35 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 1100°C con activador
- Figura 4.36 Porcentaje en peso de Al, Nb, Ti, V con respecto a la profundidad
- Figura 4.37 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 750°
- Figura 4.38 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Mo a 750°C
- Figura 4.39 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 750°C con activador
- Figura 4.40 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 750°C
- Figura 4.41 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Nb a 750°C
- Figura 4.42 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 750°C con activador
- Figura 4.43.a Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Mo a 750°C y activador
- Figura 4.43.b Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Nb a 750° y activador
- Figura 4.44 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 750°C
- Figura 4.45 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 750°C con activador
- Figura 4.46 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 750°C
- Figura 4.47 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 750°C con activador
- Figura 4.48.a Imagen de espectro DRX de Ti-64 con difusión de Mo a 750° y activador
- Figura 4.48.b Imagen de espectro DRX de Ti-64 con difusión de Nb a 750°C y activador

1. Motivación, objetivos y planteamiento del trabajo

El titanio es un material con buenas propiedades y se emplea mucho en la industria. Aun así en ciertas aplicaciones estas propiedades pueden ser mejoradas. El módulo de Young del titanio es de 110 GPa mientras que en los huesos es de 21 GPa. El Ti al estar en fase β reduce su valor del módulo de Young, esto es importante en biomateriales como implantes. A su vez el titanio tiene baja resistencia al desgaste.

Con esta **motivación** se puede realizar un tratamiento superficial con el fin de modificar la superficie de muestras de Ti y Ti-64. Los tratamientos superficiales tienen como objetivo mejorar las propiedades superficiales de titanio comercial.

El principal **objetivo** del proyecto es el estudio de la modificación superficial de aleaciones de Ti mediante difusión de Nb y Mo.

Para alcanzar este objetivo se plantean los siguientes **objetivos parciales**:

- Realizar la modificación microestructural de los dos sustratos empleados (Ti, Ti-64) mediante la difusión de los aleantes seleccionados (Nb, Mo). Comparar el efecto de cada aleante así como la profundidad de su difusión.
- Caracterizar la estructura de aleaciones Ti después de difundir Mo ya que se comportan como biomaterial.
- Estudiar la influencia del uso de activadores en el proceso de difusión de los aleantes sobre el Ti.
- Validar experimentalmente el uso de software DICTRA utilizado para la simulación de la difusión.

Para lograr estos objetivos se ha seguido el siguiente **planteamiento de trabajo**:

1. Utilización de la bibliografía para obtener información acerca de los materiales y experimentos que se realizan en el proyecto.
2. Cálculos previos a la experimentación como base para la toma de decisiones del proyecto y así entender el proceso experimental. Aparte estos datos son de utilidad para ser comparados con los resultados experimentales.
3. Realización del experimento, con los cuidados que precisa como control de variables, tratamiento correcto de las muestras y máxima rigurosidad.
4. Estudio de los resultados del proyecto con el objetivo de obtener conclusiones en vista a futuros experimentos.
5. Redacción del proyecto.

2. Introducción

2.1 Aspectos básicos del titanio y sus aleaciones:

2.1.1. Propiedades fundamentales del titanio

El titanio es un metal de transición con buenas características estructurales. Es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre [1]. Su nombre se debe a ‘titanos’ del griego tierra blanca, ya que su óxido es de color blanco.

El titanio fue descubierto por primera vez por William Gregor en 1791, estudiando arenas negras que contenían ilmenita. Descubrió que existía un óxido de un nuevo material. En 1795, Martin Heinrich Klaproth descubrió el mismo material pero esta vez lo encontró en rutilo, y le dio el nombre de titanio.

La primera muestra de titanio la obtuvieron en 1887 Nilson y Pettersson, y desde entonces se siguió estudiando cómo conseguir muestras más puras de titanio hasta que en el año 1910 Matheu A. Hunter consiguió en cantidades pequeñas obtener muestras de titanio con un alto nivel de pureza. Esto lo consiguió con el Proceso de Hunter, que consistía en calentar TiCl_4 junto con una cantidad de sodio, un proceso que se lleva a cabo a 500° [2].

Pero hasta 1946 no se encontró un método eficiente para obtener titanio y poder así introducirlo en la industria, este es el método de Kroll. Se basa en la reducción del TiCl_4 con magnesio y es un método muy utilizado en la actualidad.

Cabe destacar que el titanio es un material que no solo se emplea en la obtención de metales para piezas estructurales, por ejemplo se utiliza en las pinturas titanio en forma de su óxido TiO_2 .

Las propiedades del titanio han provocado a partir del año 1940 que tanto la Unión Soviética como Estados Unidos considerasen el titanio como un material con una gran importancia estratégica. Las propiedades del titanio están reflejadas en la tabla 2.1 [3]

Tabla 2.1 Principales propiedades del titanio.

Símbolo químico	Ti
Número atómico	22
Densidad	4507 kg/m ³
Punto de fusión	1941 K
Punto de ebullición	3560 K
Módulo de Elasticidad	107 MPa
Masa atómica	47.867 u
Radio medio	140 pm
Radio atómico	176
Radio covalente	136 pm
Configuración electrónica	[Ar]3d ² 4s ²
Calor de fusión	15.45
Electronegatividad	1.54
Calor específico	520 J/Kg·K
Conductividad eléctrica	2.38·10 ⁶ S/m
Conductividad térmica	21.9 W/m·K

2.1.2 Procesos de obtención del titanio

Al no encontrar el titanio puro en la naturaleza, lo tenemos que extraer de una serie de minerales que pueden ser el rutilo, la ilmenita, la anatasa o la brookita. El método de Kroll [4] es el método más utilizado y consiste en:

- Cloración: Proceso que consiste en calentar el titanio para añadirle carbón mientras cloro circula por el mineral con titanio y así se obtiene tetracloruro de titanio. Esto sucede mediante la reacción química siguiente.

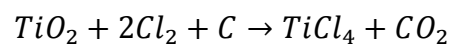


Figura 2.1 Reacción de obtención del tetracloruro de titanio

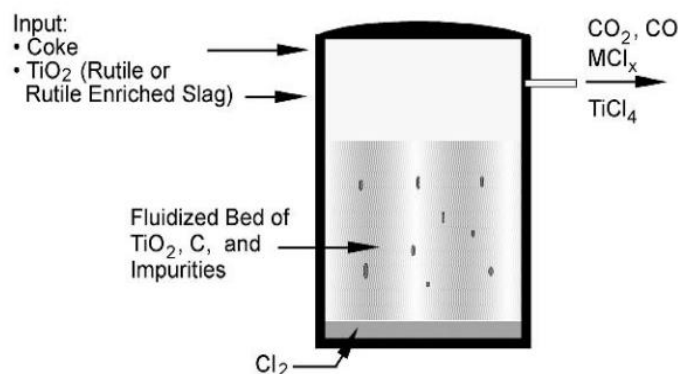


Figura 2.2 Proceso de obtención del TiCl_4 [7]

- Transformación: Se produce en el interior de un horno en atmosfera inerte como por ejemplo un horno que suministre Argón, se produce la adición de magnesio para la obtención del titanio esponja. Esto se produce mediante una reacción de reducción de dos pasos del $TiCl_4$.

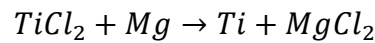
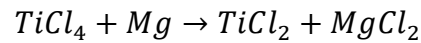


Figura 2.3 Obtención del Ti esponja

El titanio obtenido se le denomina Ti esponja debido a su porosidad. Este es uno de los factores que incrementan el precio del titanio, que para obtener la esponja necesitamos atmosferas inertes debido a la facilidad del titanio a formar óxidos.

- Obtención: Para separar el Ti del $MgCl_2$ en la esponja se recurre a métodos como:
 - Lixiviación acida: Se utilizan ácidos para separar los componentes, no es un método muy extendido en la industria.
 - Destilación en vacío: Este método tiene la ventaja que se puede separar del Cl_2Mg in situ en la vasija donde se realiza el proceso de Kroll. Utiliza vapor a alta presión para remover el Cl_2Mg mediante evaporación y una posterior condensación, luego es posible separar el Cl del Mg.
 - Permeabilidad en un gas inerte: Se trabaja con Argón para apartar el cloruro de magnesio.

Además del proceso de Hunter y el método de Kroll para la obtención de titanio existen otros métodos como el proceso FFC Cambridge que permite la obtención de titanio en serie [5].

2.1.3 Aleaciones de titanio

El titanio puro presenta un punto de transformación alotrópica a 882° en el que se transforma de titanio α con estructura hexagonal compacta a una fase β con forma cubica centrada en caras [6].

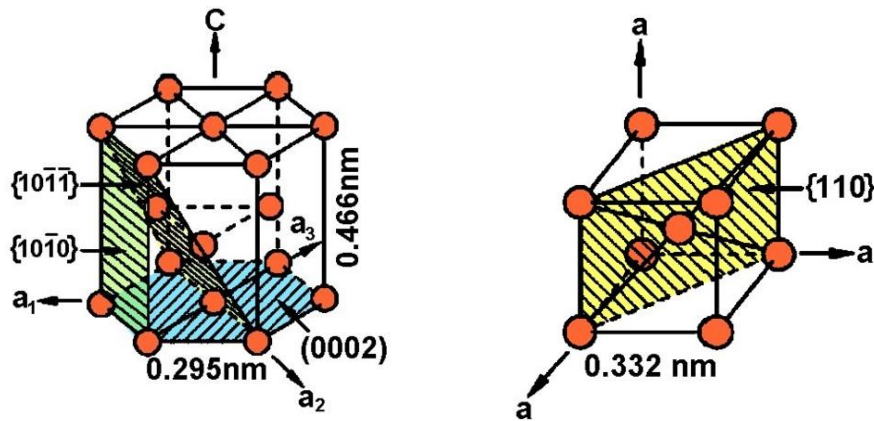


Figura 2.4. Estructura molecular α y β del titanio [6]

Una de las propiedades más importantes del Ti es su módulo de elasticidad. Para el Ti en fase α a temperatura ambiente este valor es de 115 GPa y conforme aumenta la temperatura disminuye de forma lineal hasta 58 GPa en valores cercanos a la temperatura de transformación alotrópica. Superado este valor de temperatura se llega a la fase beta que tiene no solo buenas propiedades mecánicas sino que también tiene una buena resistencia a la corrosión. Al no poder tener fase β en titanio puro a temperatura ambiente o no muy elevada se recurre a aleaciones de titanio con distintos elementos para estabilizar la fase β .

Aquí radica la importancia de alear el titanio, ya que se puede modificar sus propiedades para ajustarlo a una función determinada, así como encontrar estados en los que coexistan la fase α y β del titanio.

Las aleaciones de titanio se clasifican según el efecto del aleante en el titanio, si favorece las fases α , β , o las mantiene [7]. Esto se puede apreciar en los diagramas de fase Figura 2.3 donde se puede apreciar:

- Estabilizadores de la fase α como Al, N, O, o C, en los que se puede apreciar diagramas de fase que al aumentar la concentración de estos elementos la temperatura a la cual se encuentra fase β es mayor de 882°.
- Estabilizadores de la fase β : En este caso se encuentran dos tipos de diagramas:
 - ❖ Diagramas de tipo isomorfa en los que a mayor cantidad de aleantes la temperatura para encontrar fases β disminuye. Encontrándose en forma de mezcla de $\alpha+\beta$ o β puro. Ejemplos de estos aleantes son el V, Nb y el Mo.
 - ❖ Diagramas de tipo eutectoide donde aleantes como Fe, Mn, Cr o Ni además de formar las fases α y β en el titanio presentan zonas donde estas conviven con fases intermetálicas entre el titanio y el aleante en forma de Ti_xAy .

- Neutrales como Zr o Sn que aunque se aumente la concentración de esto la temperatura de transformación alotrópica del titanio se mantendrá a 882°.

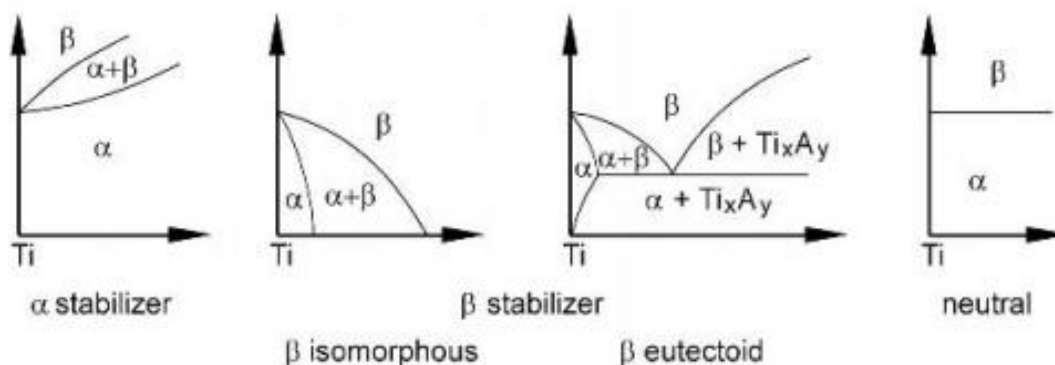


Figura 2.5 Clasificación de las aleaciones del titanio según sus aleantes [7]

En la realidad las aleaciones de titanio que se emplean están compuestas por más de un aleante por lo tanto se utilizan los diagramas de fase ternarios y cuaternarios. La fase α del titanio se utiliza mucho para piezas que estén en contacto con ambientes corrosivos u oxidativos, mientras que las aleaciones $\alpha+\beta$ destaca por su resistencia.

2.1.4 Propiedades de las aleaciones del titanio

Las propiedades del titanio α comparadas con los titanios $\alpha+\beta$ dependen mayoritariamente de su composición y seguidamente del mecanismo de procesado. En el titanio α existe una diferencia de propiedades debidas a la orientación de la sollicitación con respecto a la pieza debido a la naturaleza de la estructura α . En aleaciones de Ti con Al como la utilizada en este experimento se reproduce más este efecto debido a que el aluminio actúa disminuyendo los parámetros de la celdilla unidad. Las principales formas de endurecer el titanio son añadiendo elementos intersticiales como el oxígeno o nitrógeno o añadiendo elementos sustitucionales como el Al o Zr.

Las aleaciones α

Las aleaciones α de titanio están entre los materiales estructurales más resistentes si se debe trabajar en un ambiente corrosivo. Sobre todo en ambiente oxidante ya que se crea una capa resistente al ambiente, si la pieza se encuentra en ambientes reductores entonces esta capa se rompe por lo que se deben añadir inhibidores como por ejemplo el paladio. Debido a su gran actuación en ambientes corrosivos el titanio se utiliza mucho en intercambiadores de calor, condensadores, plantas desalinizadoras, para vasijas... Como en muchos casos la pieza además de estar expuesta un líquido corrosivo esta se encuentra a alta temperatura lo que hace que se deba estudiar la corrosión a altas temperaturas y la crevice corrosión. Si se añade un poco de Mo se sabe que la resistencia tanto a crevice corrosión como a corrosión a alta temperatura aumenta. Pero viendo el diagrama de fase del molibdeno (Ref.) para tener fase α no se puede añadir más de un 1% de molibdeno ya que si no se entra en la fase $\alpha+\beta$. Una aleación

comúnmente utilizada con estos fines es la aleación Ti-0.3Mo-0.8Ni, esta aleación tiene baja resistencia mecánica y su proceso de fabricación es bastante complejo. Este es el problema por el que el titanio no está tan extendido como los aceros su elevado coste y su dificultad para la fabricación en algunos casos.

Existen aleaciones denominadas near α alloys que también se pueden emplear como aleaciones α , aunque realmente sean $\alpha+\beta$ debido a que poseen una cantidad de β en la aleación que se puede considerar despreciable este es el caso de la aleación Ti5Al2.5Sn o el Ti8AlMoV, que no responde a tratamientos térmicos como lo harían las aleaciones típicas $\alpha+\beta$ y tiene un mayor módulo elástico que cualquier otra aleación $\alpha+\beta$ pura.

Aleaciones $\alpha+\beta$

En las aleaciones $\alpha+\beta$ se puede encontrar tres tipos de microestructuras: Laminares, equiaxiales o bi-modales que contienen estructura α equiaxial en una matriz laminar de $\alpha+\beta$.

▪ Estructuras completamente laminadas

Para obtener este tipo de estructuras basta con realizar un tratamiento de annealing a la aleación al final del procesado como muestra la figura 2.4. El parámetro más importante del proceso es el ratio de enfriamiento del proceso de recrystalización, que va a ser lo que determine las características de la estructura laminar, como el tamaño de las láminas α , el espesor de las capas α en los bordes de β o la zona colonizada por la estructura α . Todas estas características disminuyen incrementando el ratio de enfriamiento. Aunque también se pueden obtener estas estructuras sin la recrystalización del material no es una forma muy utilizada en la realidad. En el proceso de annealing lo importante deja de ser el tiempo para ser la temperatura. A menor zona colonizada por la fase α tiene menos planos efectivos de deslizamiento lo que provoca un aumento de su resistencia a fluencia.

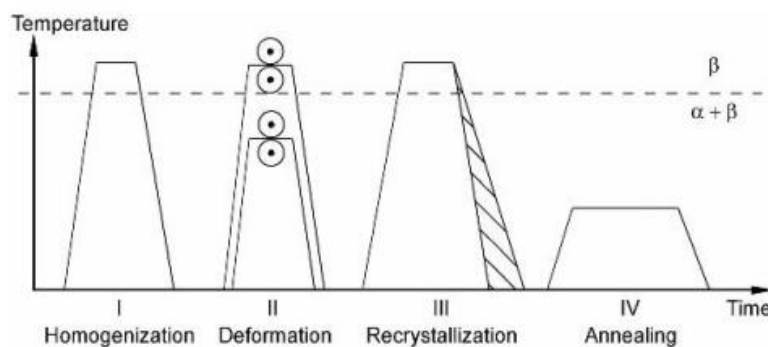


Figura 2.6 Obtención de estructuras laminadas de titanio [7]

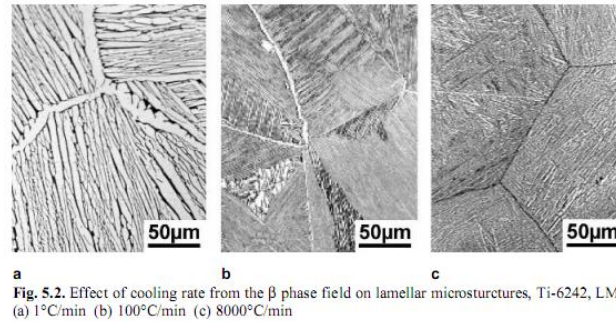


Figura 2.7 Efecto de la velocidad de enfriamiento en la fase β laminar. [7]

■ Estructuras bimodales:

Para la formación de estas estructuras todos los tratamientos posteriores se deben realizar a una temperatura inferior de la temperatura de β -transus de la muestra $\alpha+\beta$. En este caso lo que determina el grosor de la fase α laminar es el ratio de enfriamiento de la homogeneización. Estas aleaciones presentan mejores propiedades mecánicas que las aleaciones completamente laminares para ratios de enfriamiento semejantes, salvo en el comportamiento respecto a fatiga o a propagación de grietas. Dentro de los bimodales a menor tamaño de zona colonizada por alfa tendrá mayor resistencia a fatiga como se puede apreciar en la figura 2.8:

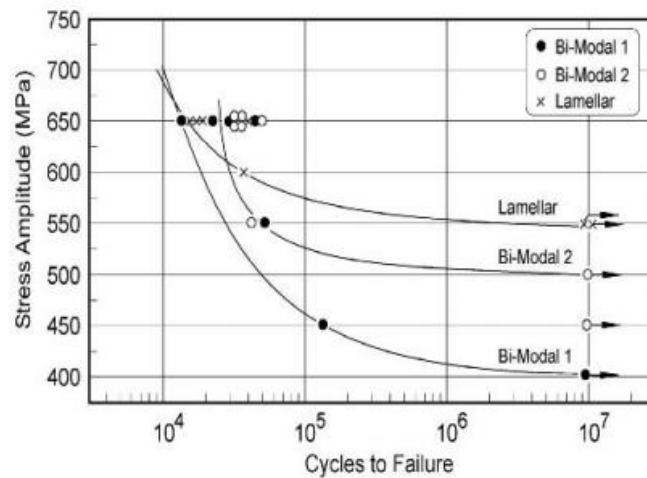


Figura 2.8 Resistencia a fatiga en función de la cantidad de fase α [7]

Por lo que para la producción de este tipo de titanio el proceso de recocido como se ve en la figura 2.9 se realiza por debajo de la temperatura en la que todo el titanio pasa a ser fase β .

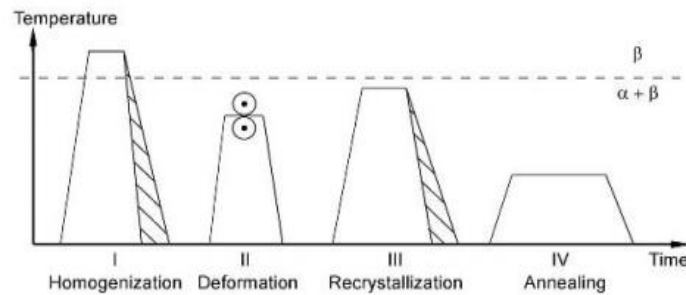


Figura 2.9 Proceso de obtención de piezas de titanio con estructura bimodal. [7]

▪ **Estructuras completamente equiaxiales:**

Estas aleaciones se pueden obtener de dos maneras distintas:

- de la misma forma que las bimodales, pero teniendo un ratio de enfriamiento mucho menor ya que así se van formando los granos α solamente evitando que se formen capas laminares. Este proceso de obtención esta esquematizado en la figura 2.10
- O realizando una recrystalización a una temperatura lo suficientemente baja para que no se forme zona laminar.

Las propiedades mecánicas en este caso están principalmente afectadas por el tamaño del grano del titanio en fase α , a menor tamaño de este tenemos mayor limite a fluencia.

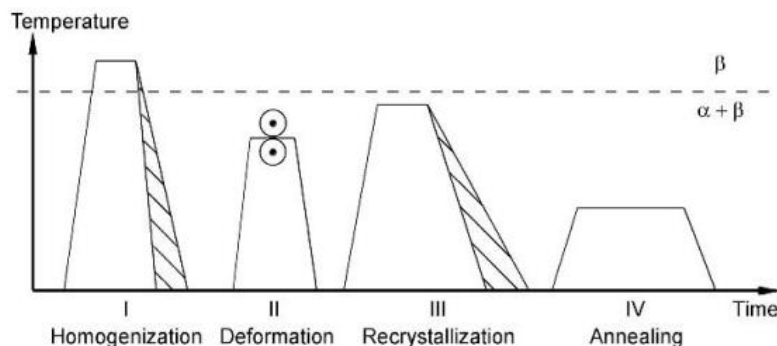


Figura 2.10 Proceso de obtención de piezas de titanio equiaxiales. [7]

Estos análisis de la forma de la aleación $\alpha + \beta$ son la teoría, más adelante será aplicada a nuestro experimento en particular.

Para obtener en estas estructuras un tamaño de grano pequeño debemos durante la homogeneización tener una alta velocidad de enfriamiento en el proceso.

La principal característica de este tipo de aleaciones son sus propiedades mecánicas ya que presentan una alta resistencia en su ensayo a tracción, a fatiga y a fractura.

Las aleaciones β

La principal característica de las aleaciones tipo beta es que se pueden endurecer hasta valores mucho más altos que las aleaciones $\alpha+\beta$, incluso algunos pueden ser trabajados en frío. Los procesos de obtención de este tipo de aleaciones es muy parejo al de las aleaciones $\alpha+\beta$.

Para conseguir estas aleaciones a temperatura inferior a la temperatura de β -transus se utilizan estas aleaciones. Para crear estas aleaciones se debe emplear elementos betágenos como en Mo, Nb, V, Ni, Cu o Ta.

Para mejorar las propiedades de estas aleaciones se recurre a precipitar pequeñas partículas de Ti- α en la muestra en vez de ser exclusivamente Ti- β . La ductilidad de las aleaciones β es mayor lo que permite que sean trabajadas en frío [8].

Un ejemplo de este tipo de aleaciones es Ti-13V-11Cr-3Al.

En estas aleaciones se disminuye el módulo de Young. Esta actividad es importante en biomateriales debido a la diferencia con el módulo de Young de los huesos.

2.1.5 Propiedades de la aleación Ti6Al4V

La primera vez que se fabricó esta aleación fue en 1954 por la corporación Mallory-Sharon y a partir de entonces la empezó a fabricar la titanium metals corporation of América.

Esta es una aleación del titanio de clase $\alpha + \beta$ muy empleada en elementos estructurales de las industrias aeronáuticas, marina o energética debido a su alta resistencia y su no muy alta densidad de 4.42Kg/dm^3 y tiene un módulo de Young de 110GPa y una resistencia a la fluencia de hasta 1100MPa . Esta aleación está compuesta por un 6% de aluminio 4% vanadio, y unos valores máximos de 0.25 hierro y 0,2% de oxígeno [9]. Es una aleación laminar en la que a mayor velocidad de enfriamiento tendremos mayor resistencia como se aprecia en la figura 2.9. La resistencia de esta aleación es considerablemente mayor que la del titanio puro. Además al ser una aleación $\alpha+\beta$ puede ser sometida a tratamientos térmicos. Esta aleación tiene un gran comportamiento para aplicaciones de hasta 400° . Esta aleación es una aleación muy empleada en la industria aeroespacial para componentes estructurales que vayan a estar sometidos a grandes sollicitaciones mecánicas [10]. Aviones como el F-22 o el Boeing 747 tienen piezas de esta aleación.

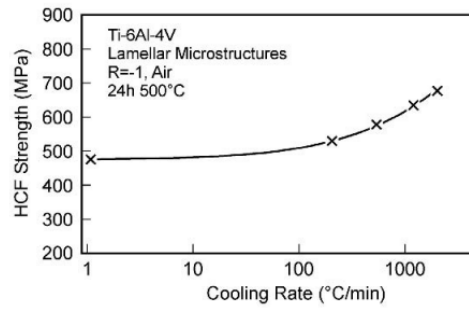


Figura 2.11 Velocidad de enfriamiento frente a la resistencia. [7]

2.1.6. Oxidación del titanio

Cuando el Ti se oxida da como producto el TiO_2 . Este se puede encontrar en distintas formas como el rutilo (tetragonal), Anatasa (tetragonal) o brookita (rómica). El titanio tiende a oxidarse debido a su fuerte afinidad química al oxígeno. Además el oxígeno es muy soluble en titanio, puede llegar hasta un 14.5%. El oxígeno es un estabilizador de la fase α por lo que para el experimento no es deseable encontrar una capa de óxidos. La oxidación es más favorable a altas temperaturas, lo que implica que habrá que evitar la presencia de oxígeno cuando el titanio se encuentre a alta temperatura como por ejemplo en hornos.

Los óxidos de titanio tienen interesantes propiedades como:

- Es una sustancia química muy blanca, es decir refleja casi toda la radiación visible que le llega
- No es toxico
- Tiene un alto índice de refracción
- Tiene propiedades de semiconductor.

Por ello su uso en la industria está extendido, pero a lo que a este proyecto refiere se va a intentar evitar la formación de óxidos de titanio.

2.1.7 Aleante niobio

El niobio es un metal de transición dúctil, gris, blando y poco abundante en la naturaleza figura 2.10. Se encuentra en el mineral niobita. Es un metal con propiedades de superconductor y además es el que posee la mayor capacidad calorífica de la tabla periódica.



Figura 2.12 Mineral de niobio

El niobio fue descubierto por Hatchet pero tenía dudas de si lo estaba confundiendo con el Tantalio, y posteriormente lo redescubrió H. rose en 1844, y lo llamo niobio en honor a la hija del hijo de Zeus en la mitología griega Tántalo, Niobe.

La importancia de alear niobio con titanio es que es betágeno. En su diagrama de fase se puede apreciar como al aumentar el porcentaje de Nb en peso en la muestra la temperatura β -transus disminuye y se crea una zona en la que existen aleaciones $\alpha+\beta$.

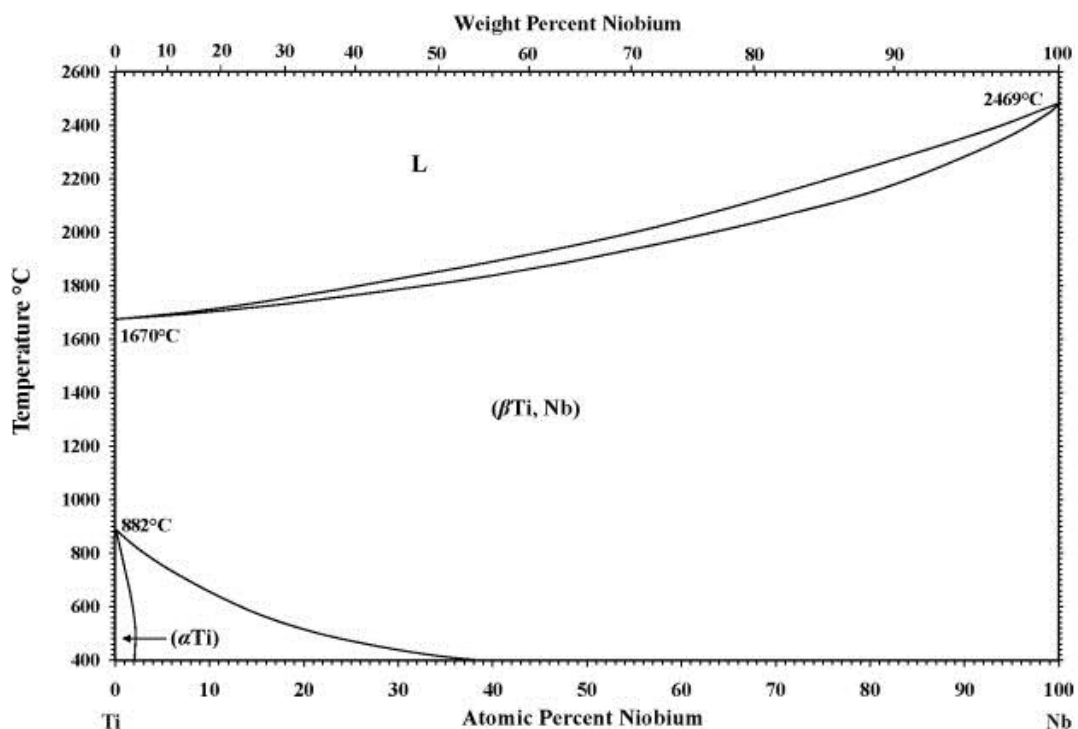


Figura 2.13 Diagrama de fase Ti-Nb.

2.1.3 Aleante molibdeno

El molibdeno es un metal de transición de color plateado que presenta una alta dureza Figura 2.11. Su importancia radica en sus propiedades como biomaterial. Lo que lo convierte en una posibilidad a la hora de crear prótesis y material dental para uso humano.



Figura 2.14 Mineral de molibdeno

Aparte de ser un biomaterial también tiene buenas características estructurales a la hora de utilizarlo como aleante ya que pequeñas cantidades se puede emplear en aumentar la dureza o resistencia de algunos materiales estructurales. Para eso se utiliza en aplicaciones a alta temperatura y presión. Ya en la segunda guerra mundial los alemanes utilizaron el Mo como aleante en armas de artillería de acero. Este metal tiene el sexto punto de fusión más alto entre los elementos.

Como el Nb el Mo es un aleante betágeno, su diagrama de fase muestra como al aumentar la concentración de Mo la temperatura a la que se tiene fase β es menor.

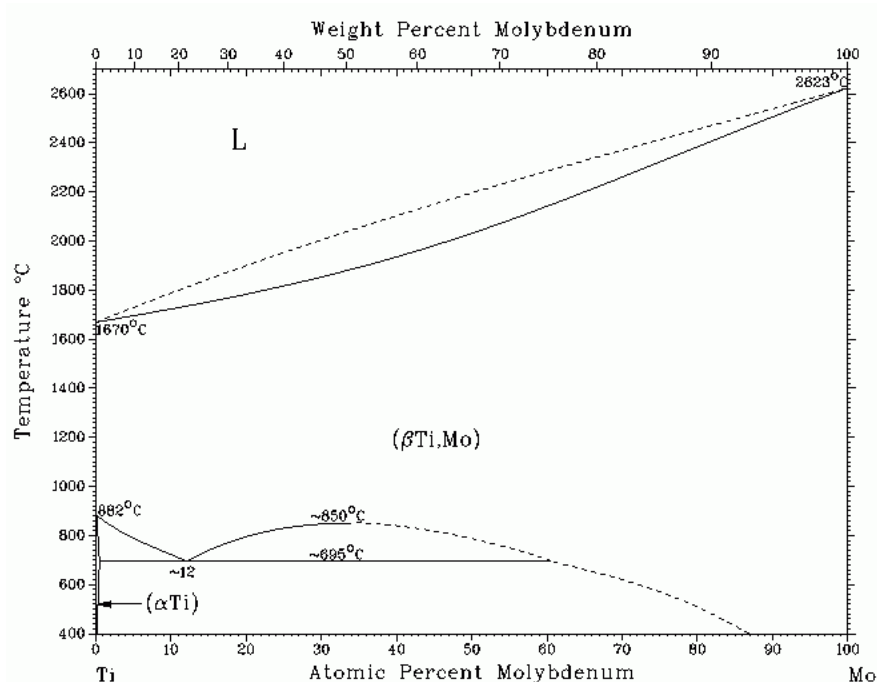


Figura 2.15 Diagrama de fase Ti-Mo.

2.2 Tratamientos superficiales del titanio

En la industria la mejora de las propiedades de las piezas es una realidad, esta mejora es necesaria a un elevado rango de temperaturas. Un método empleado para esto son los tratamientos superficiales.

El molibdenizado es un tratamiento en el cual se intenta añadir Mo a la superficie de una muestra de Titanio, este es uno de nuestros objetivos. Se han utilizado otros métodos como Pack Cementation en un horno a alta temperatura en atmosfera protectora para conseguir depositar en la superficie el aleante. Mediante este método ya se ha trabajado con Ti como sustrato y Mo como aleante [11]. Pack Cementation es un método extendido como tratamiento superficial. Pack Cementation en piezas de Ti-64 ya se ha realizado con resultados positivos [12]-

Existen experimentos que buscan disminuir la rigidez de la superficie de la muestra de titanio mediante la introducción de un aleante betágeno utilizando el láser para alear. En el experimento de J.B. Fogagnolo ya se consiguió aleando de esta manera piezas de Ti utilizando Nb [13].

Existen métodos químicos para como tratamiento superficial como Chemical vapor deposition (CDV) que implica la reacción química entre el gas y la superficie de la muestra. Existen varios tratamientos [14]:

- Tratamiento mediante ácido
- Tratamiento mediante peróxido de hidrógeno
- Tratamiento mediante álcali

También existen métodos físicos entre los cuales destacan:

- Sprays térmicos de plasma
- Physical Vapour Deposition (PVD)
- Deposición de Iones

2.3 El proceso de difusión

La difusión es un proceso de transporte de masa a través de elementos a nivel atómico. Existen dos mecanismos por los cuales se produce la difusión:

Difusión por vacantes o sustitucional: Si hay la suficiente energía de activación esta provocará la vibración de los átomos provocando así su movimiento y la colocación de las partículas en los lugares vacantes. A mayor temperatura se aumenta la energía de activación lo que favorece la difusión. Las vacantes al ser defectos provocan que la probabilidad de que el átomo difunda aumente al aumentar el número de defectos.

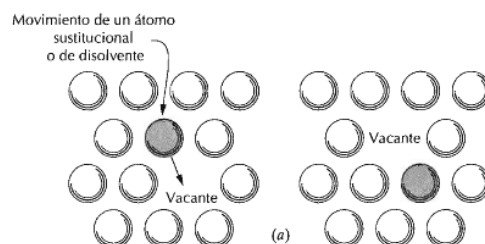


Figura 2.16 Proceso de difusión por vacantes

Difusión intersticial: La difusión intersticial implica que los átomos se desplacen de una posición intersticial en redes cristalinas sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la matriz de la red cristalina. Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunde debe ser relativamente pequeño comparado con el de los átomos de la matriz [15].

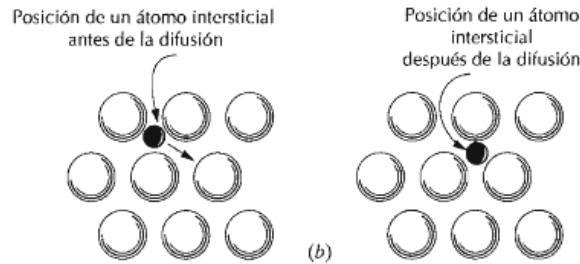


Figura 2.17 Proceso de difusión intersticial

La difusión es un proceso dependiente del tiempo, donde queda definida por la ecuación 2.3:

$$J = \frac{\delta M}{A \delta t} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Para que la difusión sea estacionaria, que significa que el ratio de difusión no debe cambiar con el tiempo el proceso debe tener la misma área de intercambio y prácticamente los mismos gradientes de concentración que al inicio del experimento. El motor del proceso de difusión es el gradiente de concentración definido de la forma ecuación 2.4:

$$\text{gradiente de concentracion} = \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Para la difusión en estado estacionario se aplica la primera ley de Fick (ecuación 2.5), que enuncia que la difusión es el gradiente de concentración multiplicada por la difusividad del elemento.

$$J = D_T \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Pero en la realidad la mayoría de los casos son casos de difusión no estacionaria lo que implica que no se puede utilizar la primera ley de Fick para resolver el problema. En consecuencia se utiliza la segunda ley de Fick (ecuación 2.6):

$$\frac{\delta t}{\delta x} = D_T \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad \text{Ec. 2.4}$$

La solución de esta ecuación depende del experimento y de las condiciones de contorno del mismo. Si las áreas están en contacto entre ellas directamente la solución utilizada es de la forma de la ecuación 2.5:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_T \cdot t}}\right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Si las concentraciones iniciales y finales son conocidas en la ecuación 2.7 las variables que quedan son la profundidad de la difusión, el tiempo del experimento y la temperatura de forma indirecta ya que modifica el valor de la difusividad entre los elementos. Por lo tanto si se fijan dos de esos tres parámetros el tercero se puede calcular.

Para el cálculo de la difusividad a las temperaturas del experimento se necesita la constante de difusión y la energía de activación. Por lo que realizando una búsqueda bibliográfica se obtienen los siguientes datos:

Tabla 2.2 Energía de activación y difusividad de Nb y Mo en Ti

Elemento aleante	Ref.	α titanio		β titanio	
		Q (cal/mol)	D_0 (m^2/s)	Q (cal/mol)	D_0 (m^2/s)
Mo	[16]	28400	$3.424 \cdot 10^{-8}$	33100	$1.234 \cdot 10^{-8}$
Nb	[17]			43000	$8 \cdot 10^{-7}$
				39300	$5 \cdot 10^{-7}$
		21900	$9 \cdot 10^{-11}$		

2.3 Funcionamiento del activador:

Un activador es un compuesto que al añadirlo a una reacción no nos altera el resultado pero nos acelera el proceso.

En este caso el activador tiene como objetivo mejorar el proceso de difusión. Al acelerar el proceso se espera que la difusión para un mismo periodo de tiempo sea mayor en los experimentos en los que se utilice el activador que en los que no. Para este experimento se utiliza como activador el cloruro de amonio, de fórmula química NH_4Cl . Existen diversos tipos de activadores y se basan en diferentes características.

Con la adición de este compuesto al slurry que contiene los polvos que van a difundir se pretende aumentar la superficie de contacto entre ambos materiales, ya que al añadir esta sustancia tanto el niobio como el molibdeno se volatilizarán y al estar en forma de gas las partículas más pequeñas lo que conlleva una mayor superficie de contacto. Y como el proceso de difusión depende del área de contacto si la aumentamos la difusión deberá aumentar.

3. Procedimiento experimental

3.1 Materiales empleados

En este estudio se han utilizado chapas laminadas de Ti y de la aleación Ti-64 como sustrato (Compuestas por Ti con un 6% en peso de Al y un 4% en peso de V). El polvo de Nb (Tabla 3.1) y de Mo (Tabla 3.2) son aleantes que se emplearán en la difusión.

Tabla 3.1 Características del polvo de Nb

Polvo de Nb	
Proveedor	Alfa Aesar
Tamaño de Grano	44 μm
Pureza	99.8%

Tabla 3.2 Características del polvo de Mo

Polvo de Mo	
Proveedor	Sigma Aldrich
Tamaño de Grano	1-2 μm
Pureza	99.9 %

Los polvos de Nb y Mo se mezclan con etanol o acetona según el experimento. Como activador se ha empleado cloruro de amonio Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Características cloruro de amonio

Cloruro de Amonio	
Proveedor	Alfa Aesar
Formula química	NH_4Cl
Pureza	99.5%
Densidad	1.53 g/cm^3
Estructura	Cristalina

3.2 Preparación de las muestras de titanio

Las muestras de titanio sobre las que se va a producir la difusión requieren una preparación previa. Deben tener el tamaño adecuado para lo cual se cortan en la máquina de cortar Mecatome T201 A con un disco de diamante. Se cortan a una velocidad de rotación de 1200 rpm y un avance lento para evitar un aumento de temperatura brusco y la formación de chispas. Las piezas cortadas tienen forma de paralelogramo de base cuadrada de 2X2 cm (Figura 3.1).



Figura 3.1 Cortadora

La cara de la muestra sobre la que se va a depositar el slurry debe ser lisa. Se realiza un desbaste con lijas comprendidas entre P180 hasta P1000 (Figura 3.2).



Figura 3.2 Lijadora

El desbaste es una operación que puede dejar partículas en la superficie de la muestra por lo que las muestras serán limpiadas en una máquina de limpieza por ultrasonidos (Figura 3.3).



Figura 3.3 Limpiadora de ultrasonidos.

3.3 Preparación del slurry para la difusión

Para depositar sobre la superficie de las muestras de Ti y Ti-64 se ha elegido un medio líquido con una viscosidad alta para poder extenderlo de la forma más homogénea, slurry.

Los componentes del slurry se pesan en una balanza de precisión. La elaboración del mismo es independiente para cada experimento y dependiendo de los componentes y sus cantidades se obtendrá el slurry deseado Tabla 3.4.

El objetivo es obtener un slurry donde el polvo tanto del niobio como del molibdeno sea abundante y así poder distribuirlo uniformemente por la parte superior de nuestra pieza. Para ello se usará etanol como disolvente mezclándose con el polvo de los aleantes. Es importante que la textura no sea ni muy líquida ni espesa para que su aplicación sea sencilla.

Para las piezas con activador se utiliza el CAB para dar más textura al slurry. Al no ser soluble en etanol el disolvente empleado en su lugar será acetona.

Tabla 3.4 Composición de la masilla a difundir.

EXPERIMENTO		COMPOSICION MASILLA					
		Polvo Nb [g]	Polvo Mo [g]	Etanol [ml]	Acetona [ml]	Activador [g]	CAB [g]
1	Nb	3.0867		0.9			
	Mo		3.3993	1			
2	Nb	3.0064		0.9			
	Mo		3.0200	1			
3	Nb	2.4905			1	0.2026	0.2209
	Mo		2.0902		1.5	0.2104	0.2001
4	Nb		2.4020		1.8	0.2306	0.2354
	Mo		2.6125		2	0.2903	0.2472

3.4 Difusión sobre las muestras de Ti y Ti-64

El slurry se extiende por la superficie desbastada de la pieza de titanio recubriéndola perfectamente y se sitúa en una barquilla de alúmina para ser introducida en el horno. En la superficie de la barquilla de alúmina se añade esferas de circonita para evitar que se adhiera la muestra a la barquilla (Figura 3.4).



Figura 3.4 Muestras preparadas para su introducción en el horno.

La programación del horno depende de cada experimento.

- Experimento 1 y 3: el horno se programa con una rampa desde la temperatura del laboratorio hasta la 750° con una velocidad de calentamiento de 10°/min. Luego lo mantenemos 6h a 750°C para posteriormente enfriarlo a temperatura ambiente con un ratio de -10°/min Figura 3.19.
- Experimento 2 y 4: El horno se programa con una rampa hasta 1100° con un ratio de calentamiento de 10°/min Figura 3.20. Una vez alcanza la temperatura se mantiene durante 3 horas antes de volver a enfriar a temperatura ambiente.

3.5 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Una vez tenemos las muestras ya del horno se vuelven a limpiar utilizando ultrasonidos para realizar la prueba de rayos X en la superficie. La prueba de rayos X sirve para determinar la composición de la muestra en la superficie. La prueba de rayos x se basa en el fenómeno físico de la difracción. Esta consiste en estudiar el impacto de un rayo X a una cierta longitud de onda sobre una superficie cristalina. A la hora del impacto el haz del rayo X se dispersa de una determinada forma según el ángulo de incidencia del rayo. La caracterización de este fenómeno es mediante la ley de Bragg (Ecuación 3.1).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Ec 3.1}$$

Cada difractograma es propio de un solo material por lo que al realizar la prueba de rayos x se puede saber el compuesto y su estructura.

Este fenómeno de rayos x servirá para cuantificar la composición de la muestra en la superficie donde se ha producido la difusión.

Para realizar las pruebas de DRX se utiliza el modelo PHILIPS X-PERT, con ánodo de Cu utilizando una tensión de 40 V y un amperaje de 40 mA (Figura 3.5).



Figura 3.5 DRX PHILIPS X-PERT

3.6 Recubrimiento de cobre

El recubrimiento de cobre se emplea para evitar que se desprenda la capa difundida a la hora de preparar la muestra para ensayos metalográficos. El recubrimiento se hace mediante una electrolisis con un electrodo de cobre Figura 3.6. Esto además nos sirve para poder ver la superficie difundida en el SEM ya que el cobre es conductor y la resina con la que posteriormente es recubierta no lo es.

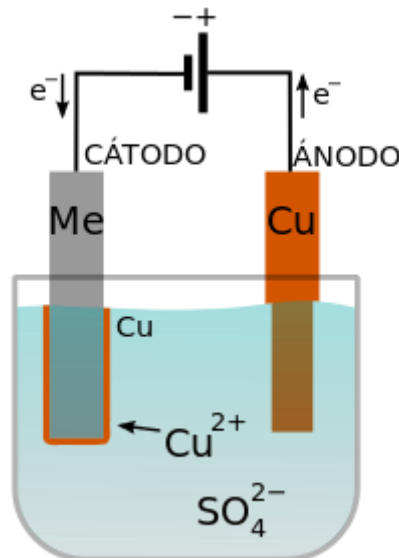


Figura 3.6 Preparación metalográfica de las piezas.

3.7 Embutición de las piezas

Se embuten las piezas en un formato que sea sencillo introducir en el microscopio electrónico. Para ello se utiliza la embutidora Figura 3.7. Se utiliza una resina transparente que facilita el reconocimiento de cada pieza.



Figura 3.7 Embutidora

A las muestras embutidas se desbastan un mínimo de 5mm para asegurar que a la hora de realizar la prueba de microscopia electrónica se está realizando es una zona interior de la pieza significativa. Ya que para llegar al interior de la pieza se debe desbastar el recubrimiento y parte de la muestra. Este proceso de desbaste se realiza con una lija P120, la de mayor tamaño de grano y así aumentar la velocidad de desbaste. La superficie desbastada tendrá una rugosidad excesiva para visualizarla en el SEM por lo que se recurre a un desbastado más fino y un pulido. El proceso de pulido se lleva a cabo en dos etapas, una en la que se utiliza alúmina de 1 μm y otra de 3 μm . Este proceso es fundamental para poder llevar las muestras al microscopio electrónico.

3.8 Análisis de microscopia electrónica (SEM)

Para la microscopia se utiliza un microscopio electrónico de barrido también denominado SEM. En particular se utiliza un modelo PHILIPS XL-30 con EDAX integrado (Figura 3.8).



Figura 3.8 SEM PHILIPS XL-30 con EDAX integrado.

Este utiliza un haz de electrones para formar la fotografía como se muestra en la figura 3.24. Para utilizar esta técnica hace falta que la muestra sea conductora como son

nuestras piezas. Este permite obtener imágenes muy nítidas de muestras metálicas en las que se podrá diferenciar las diferentes fases del titanio así como la composición en diversos puntos de la muestra.

3.9 Software de simulación DICTRA TERMOCALC:

Los desarrolladores de DICTRA lo definen como: “DICTRA es un software para la realización de cálculos sofisticados de diferentes procesos de difusión”. Este software se empleó para la simulación de los experimentos de difusión de este proyecto.

4. Resultados

4.1 Cálculos previos al experimento utilizando las Leyes de Fick

En el experimento se pretende inducir un proceso de difusión sobre muestras de titanio que debe ser cuantificado previamente a su realización. Esto es importante no solo para tener una base aproximada en la que basarnos sino también para tomar decisiones acerca del experimento. Para cuantificar el experimento se deben fijar una serie de variables lo cual se explica en este apartado paso a paso. Lo primero es elegir unas temperaturas a las que realizar los experimentos, para lo que se utiliza los diagramas de fase del titanio con los aleantes a emplear el niobio y el molibdeno.

Al analizar los diagramas de fase de ambos elementos para este experimento se eligen dos temperaturas una por encima del beta transus y la otra por debajo. Así queda cuantificada la difusión para la fase α y β del titanio. Para este experimento se elige 750° y 1100°.

Conocida la constante de difusión inicial entre dos materiales se puede calcular la constante de difusión a la temperatura del experimento con la ecuación 4.1:

$$D_T = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}} \quad \text{Ec 4.1}$$

En la tabla 4.1 se encuentran todas las difusiones calculadas, las importantes para el experimento están resaltadas ya que dependiendo de la temperatura se debe utilizar la difusión en una fase o en otra del titanio.

Tabla 4.1 Difusividad del Mo y Nb a las temperaturas del experimento

Difusividad [cm ² /s]	Molibdeno			Niobio	
	En α ti	En β ti		En α ti	En β ti
a 750°	2.939·10 ⁻¹⁰	1.05·10 ⁻¹¹	5.211·10 ⁻¹²	1.9925·10 ⁻¹¹	2.019·10 ⁻¹¹
a 1100°	1.034·10 ⁻⁸	6.657·10 ⁻¹⁰	1.147·10 ⁻⁹	3.1039·10 ⁻¹⁰	2.7764·10 ⁻⁹

Para la creación de los gráficos de difusión se fija la temperatura se eligen valores de la profundidad de difusión y calculándose los tiempos que tarda en difundir. En este caso se escogen tres profundidades, 10, 50 y 100 μm , y se calculan sus correspondientes tiempos (tabla 4.2). Con estos pares de valores se representan las gráficas de cada experimento. Esto permite tener una primera aproximación de cómo va a ser el experimento según la profundidad y el tiempo.

La otra variable importante es el tiempo, con el tiempo y la temperatura fijados se puede estimar la profundidad de la difusión. Los tiempos serán de 3 horas para los experimentos que están por encima de la temperatura de transición del titanio y 6 horas para el resto de experimentos. Estos tiempos están elegidos teniendo en cuenta las

figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 donde se muestra el tiempo en función de la profundidad difundida. Posteriormente se realizara el cálculo exacto de la profundidad estimada con estos tiempos.

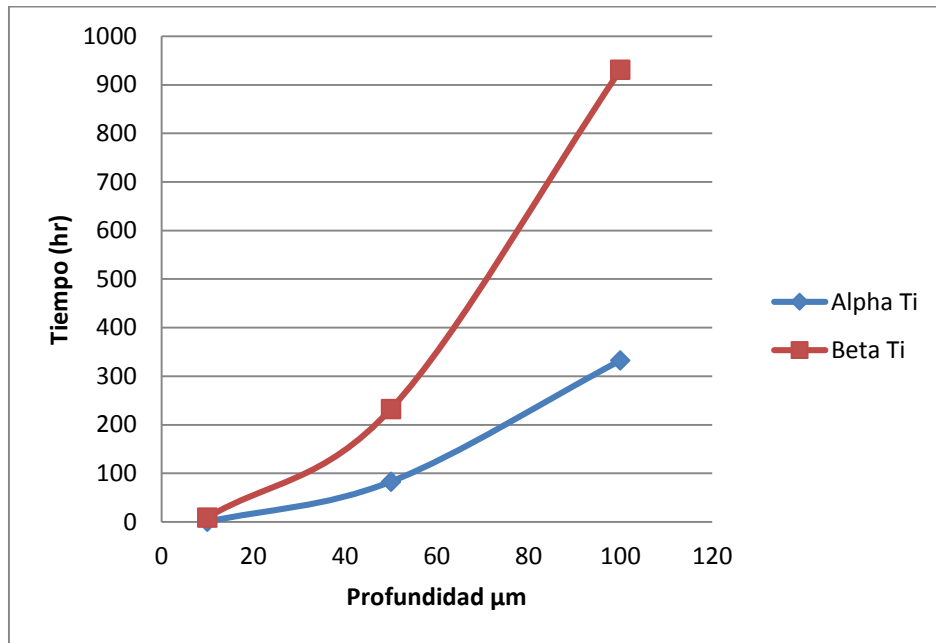


Figura 4.1 Difusión del Mo en Ti a 750°

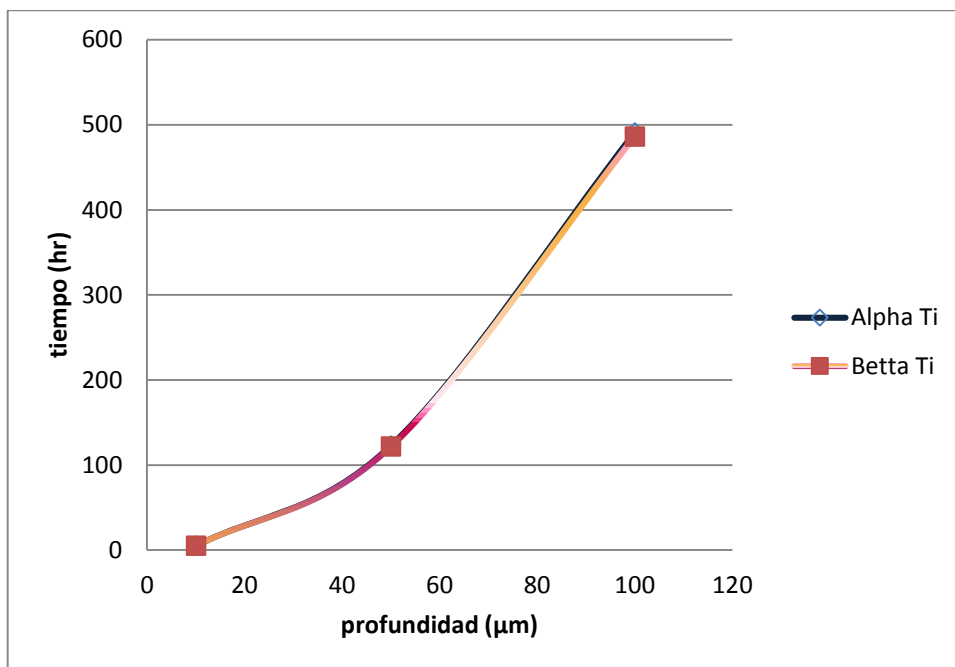


Figura 4.2 Difusión del Nb en Ti a 750°

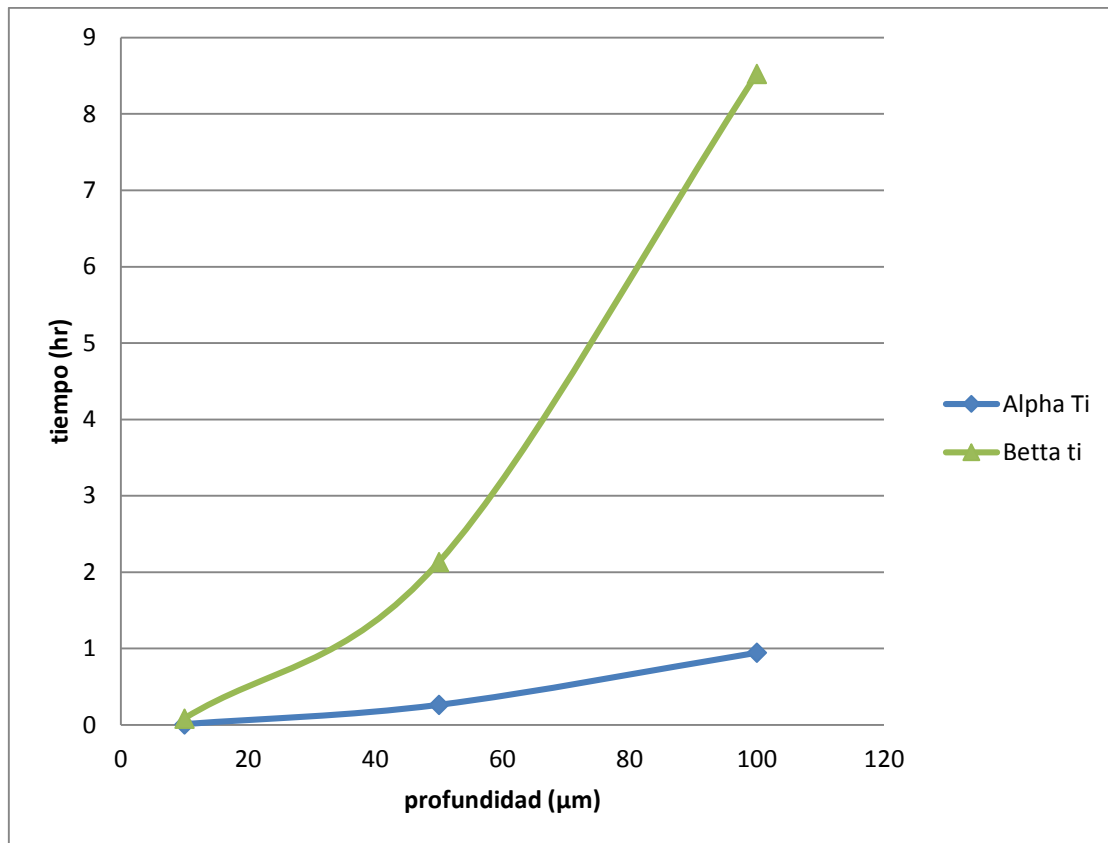


Figura 4.3 Difusión de Mo en Ti a 1100°

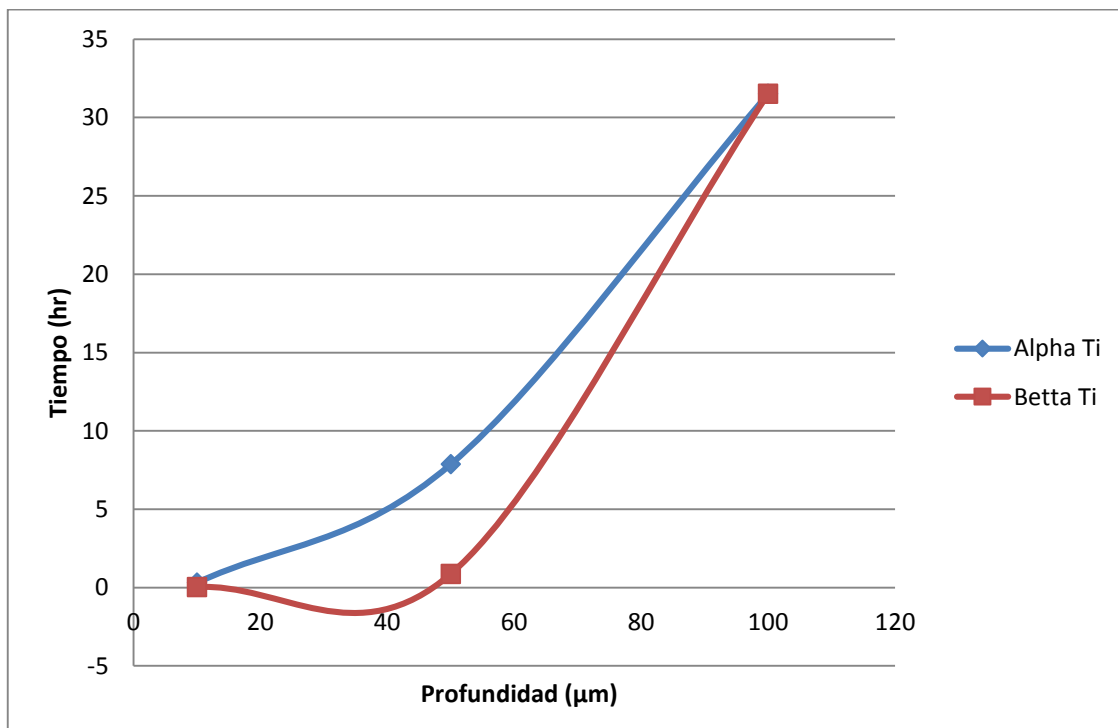


Figura 4.4 Difusión de niobio en Ti a 1100

Tabla 4.2 Valores de tiempo calculados para las profundidades preestablecidas

Temperatura (°)	Profundidad (μm)	Nb (hr)		Mo (hr)		
750		A	β	α	B	
	10	4.908	4.860	0.333	9.314	18.7
	50	122.69	121.51	8.318	232.855	467
	100	490.79	486.057	33.271	931.421	1871
1100		A	β	α	B	
	10	0.3151	0.035	$9.459 \cdot 10^{-3}$	0.147	0.085
	50	7.877	0.880	0.263	3.673	2.132
	100	31.51	3.522	0.946	14.691	8.524

Fijados el tiempo y temperatura del experimento mediante las expresiones del proceso de difusión se calcula la profundidad teórica a la que el elemento aleante penetra en el sustrato haciendo uso de la segunda Ley de Fick explicada en el apartado 2.2. Para ello se supone que a 750° el proceso de difusión se producirá en α titanio mientras que en los experimentos a 1100° será en β Ti, esta suposición se hace en base a los diagramas de fase de Ti.

Al contrario que antes que estaban fijadas las profundidades ahora está fijado el tiempo por lo que para calcular la profundidad se debe despejar de la ecuación 2.7 la misma, dando como resultado la ecuación 3.2

$$x = 2 \cdot \sqrt{D_t \cdot t} \cdot \operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{c_x - c_o}{c_s - c_o}\right) \quad \text{Ec. 4.2}$$

Realizando estos cálculos previos es posible asegurar que con el tiempo de calentamiento establecido en la tabla 3.2 la difusión en la pieza supera 10 micras lo que permite cuantificar los resultados de una forma más precisa. El cálculo de la profundidad tanto a 750 como a 1100° queda resumido en la tabla 4.3

Tabla 4.3 Profundidad teórica de cada experimento para 3 y 6 horas

Experimento	Distancia (μm)
Mo a 750°	42.46
Nb a 750°	11.06
Mo a 1100°	45.19
Nb a 1100°	92.29

4.2 Simulación numérica del proceso utilizando DICTRA TERMOCALC software

Por lo tanto este software es el indicado para la simulación del proceso de difusión del experimento. Para ello se debe introducir en la línea de comandos del programa la condiciones del experimento (Tiempo, temperatura, posición...) para que el ordenador calcule los resultados y poder tener otra fuente previa a la realización del experimento

de que resultados se obtendrán. La simulación se realiza de forma individual para cada pieza del experimento.

Antes de programar el experimento es necesario saber las fases que van a aparecer para definir las en el programa. Para la temperatura de 1100°C al estar por encima de la temperatura de cambio de fase vamos a tener todo el titanio en fase β , por lo tanto definiremos tanto el titanio como el Ti-64 en fase β . En cambio el experimento a 750°C para el titanio puro estaremos en fase α pero para la aleación Ti-64 al tener estabilizantes de fase beta van a coexistir ambas fases o ser completamente beta. Para estudiar en que caso se utiliza termocalc 3.0 dando las condiciones de nuestra pieza de titanio y este confirma que tenemos fase α y β coexisten.

Simulación de la difusión a 1100° sobre Ti elemental

Difusión de molibdeno en titanio: Para ello se definen unas condiciones de contorno. Estas son que los 20 μm están compuestos inicialmente de Mo mientras que el resto de la muestra es Ti en fase β debido a que a 1100°C se encuentra por encima de su temperatura de β -transus (Figura 4.5).

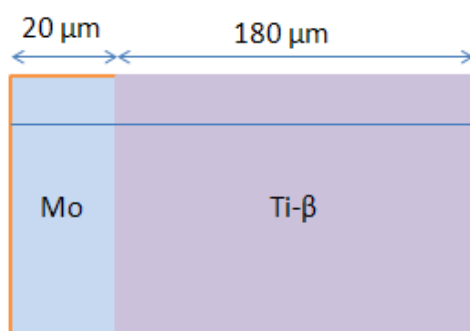


Figura 4.5 Condiciones de contorno experimento Ti con difusión de Mo 1100°C

Fijados los parámetros DICTRA muestra como resultado la imagen 4.6 en la que se representa el porcentaje de molibdeno en peso con respecto a la distancia a la superficie de la pieza al final del experimento. Dictra prevé que la concentración de molibdeno es significativa hasta una profundidad de 100 micras. Este dato es más alto que el calculado utilizando la segunda ley de Fick debido a que se supone que el Mo y el Ti están dentro de una misma pieza facilitando su difusión. Los resultados muestran que el Mo va a difundir en la muestra, al ser un elemento betágeno la muestra de Ti que inicialmente a temperatura ambiente era completamente fase α una vez realizado el experimento DICTRA predice que se encontrara fase β .

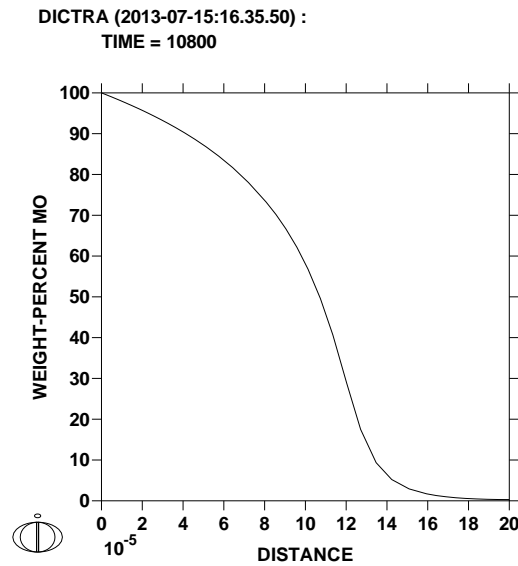


Figura 4.6 Porcentaje en peso de Mo con respecto a la distancia a la superficie de la pieza en Ti a 1100°C

En la simulación de la difusión de Nb sobre Ti se define una concentración del 100% en la superficie izquierda de la muestra de Nb. La composición de la pieza es Ti en fase β , y así el resultado obtenido está más aproximado al valor calculado utilizando las leyes de Fick.

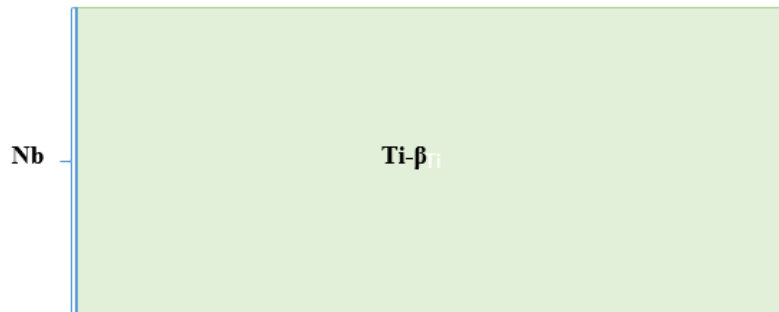


Figura 4.7 Condiciones de contorno del experimento Ti con difusión de Nb 1100°C

El resultado de la simulación predice una difusión significativa hasta a una distancia de 60 μ m de la superficie. Siendo la concentración en la superficie de la muestra de aproximadamente 40% en peso de Nb. La microestructura del Ti cerca de la superficie haciendo uso del diagrama de fase Ti-Nb será $\alpha+\beta$.

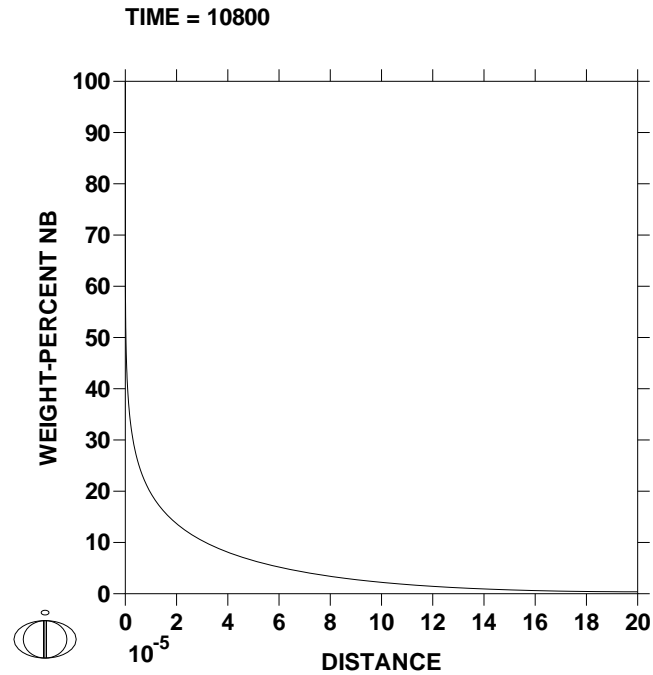


Figura 4.8 Porcentaje en peso de Nb con respecto a la distancia a la superficie de la pieza en Ti a 1100°C

Simulación de la difusión a 1100° sobre Ti-64

El Ti-64 se simula como una muestra que contiene Ti en fase β , un 6% de Al y un 4% de V. En la superficie de la muestra se programa una concentración de Mo del 100%.

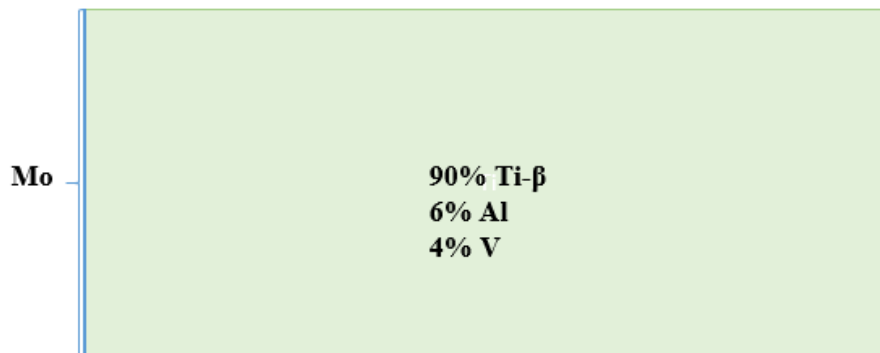


Figura 4.9 Condiciones de contorno del experimento de difusión de Mo en Ti-64 a 1100°C

Los resultados de DICTRA La concentración de molibdeno en la superficie es significativa y va disminuyendo, mientras que la concentración de vanadio permanece constante y la concentración de aluminio baja un poco en la superficie hasta que se estabiliza.

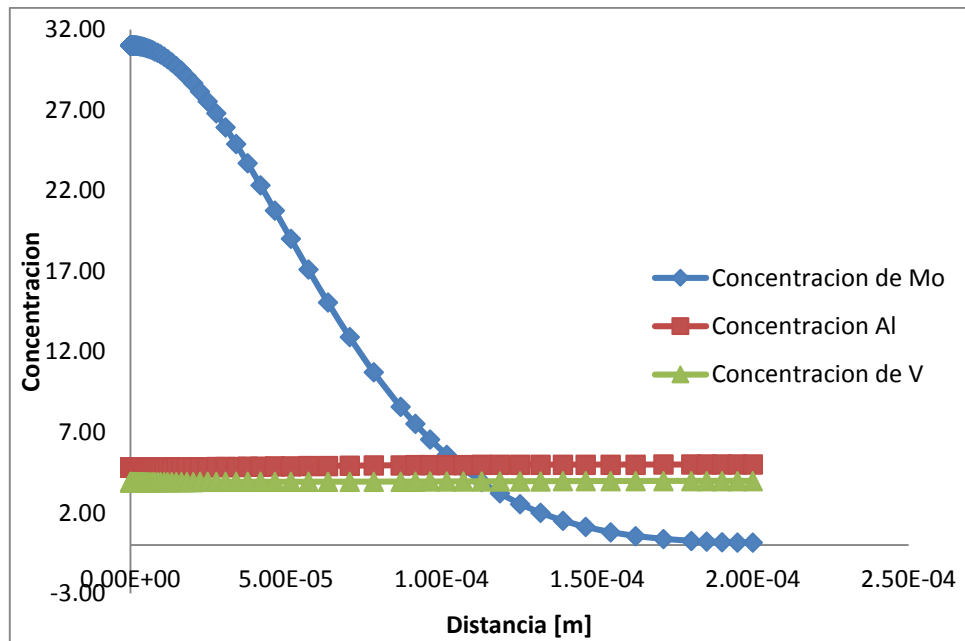


Figura 4.10 Porcentaje en peso de Al, Mo, V con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°

La programación del Ti-64 para la difusión de Nb que se emplea en este experimento es la misma que para la simulación de la difusión de Mo sobre Ti-64 salvo que en la superficie de la muestra se supone una concentración de Nb en vez de Mo.

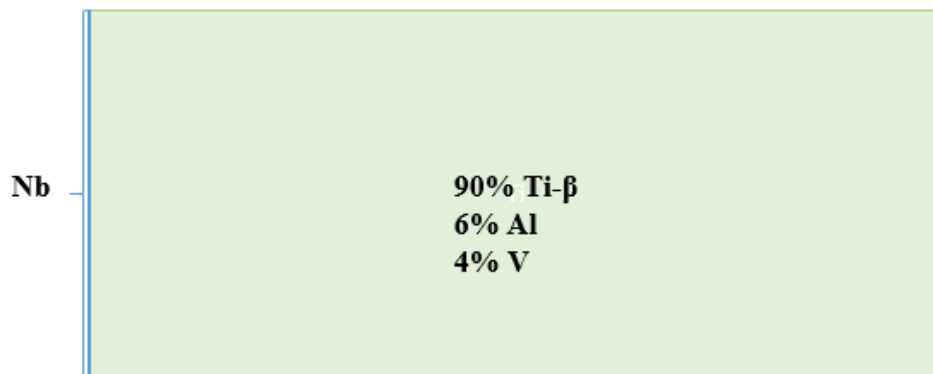


Figura 4.11 Condiciones de contorno del experimento de difusión de Nb en Ti-64 a 1100°C

En la figura 4.12 se aprecia una concentración de niobio de más del 40% y conforme se adentra en la pieza se va reduciendo este valor hasta ser prácticamente nulo a 120 micras.

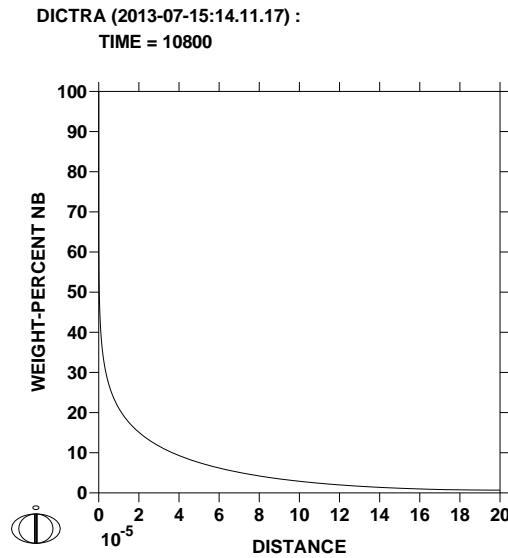


Figura 4.12 Porcentaje en peso de Nb con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°C

En la simulación una reducción de un 1% de V en la superficie de la muestra se produce debido a la difusión del Nb ya que como el V es un aleante betágeno. A 120 μm la concentración de V se estabiliza en su valor inicial 4 ya que es el punto más lejano al cual Nb ha llegado a difundir (Figura 4.13 y 4.14).

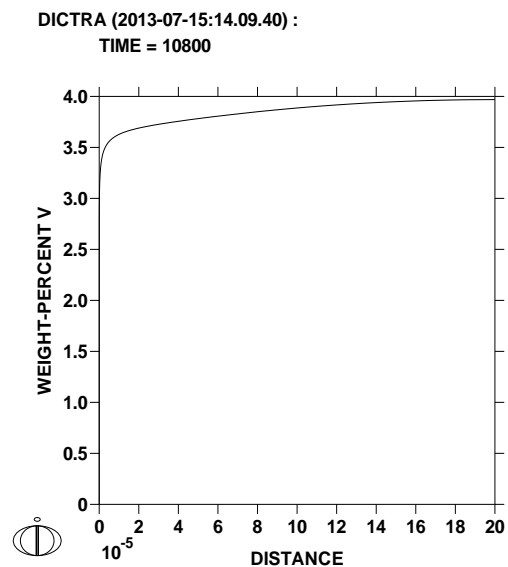


Figura 4.13 Porcentaje en peso de Nb con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°C

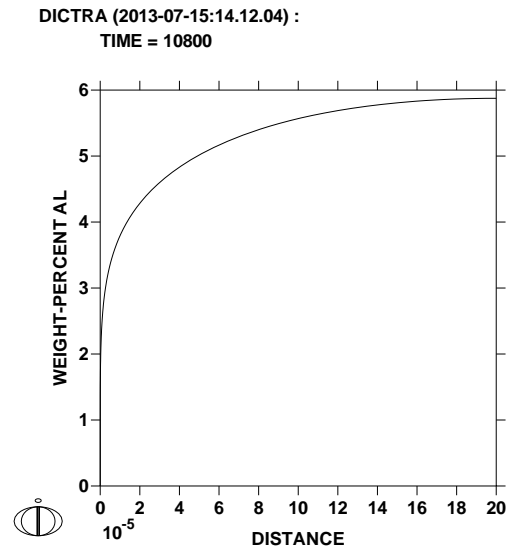


Figura 4.14 Porcentaje en peso de Al con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°C

Es interesante juntar todos los resultados en una misma grafica para poder comparar la tendencia de los distintos elementos entre sí. El Nb va disminuyendo hasta ser prácticamente 0, mientras que el Al y el V se estabilizan en 6 y 4 respectivamente que son las concentraciones iniciales de los mismos.

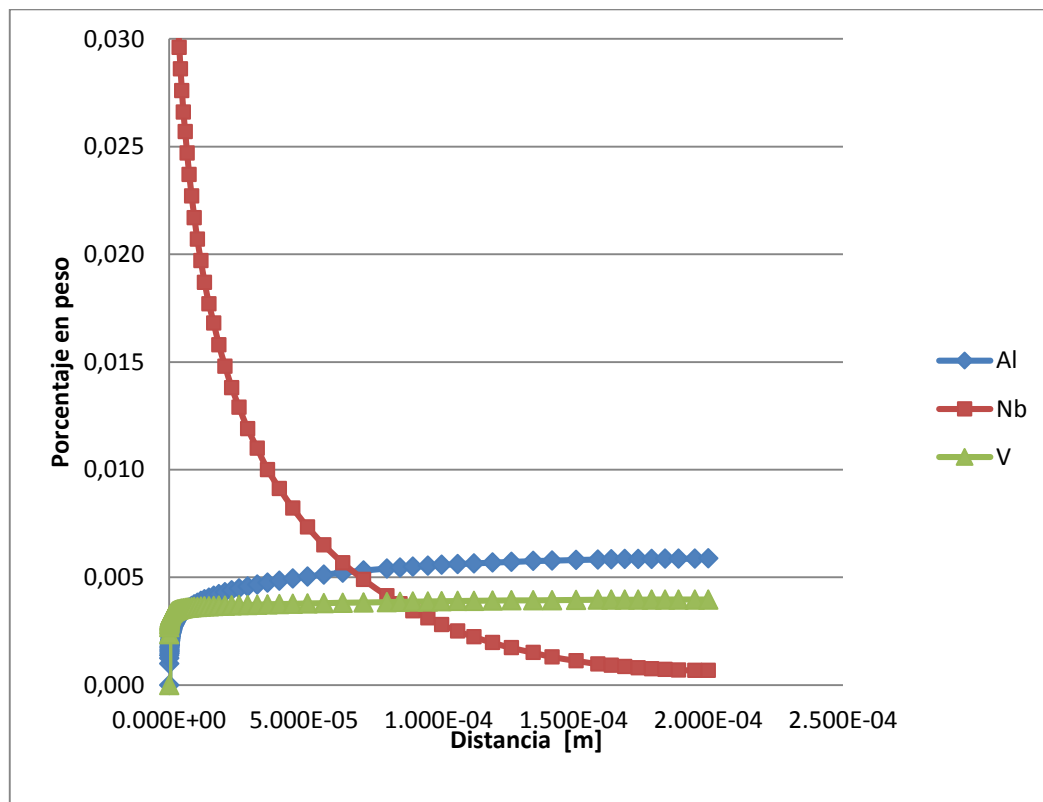


Figura 4.15 Porcentaje en peso de Nb, Al, V con respecto a la distancia a la superficie en Ti-64 a 1100°C

Simulación de la difusión a 750°

La simulación de la difusión de molibdeno en titanio sí que indica difusión. Debido a que las constantes de difusividad en Ti- α son menores que en Ti- β , la difusión estimada será de una profundidad de 25 μm (Figura 4.16).

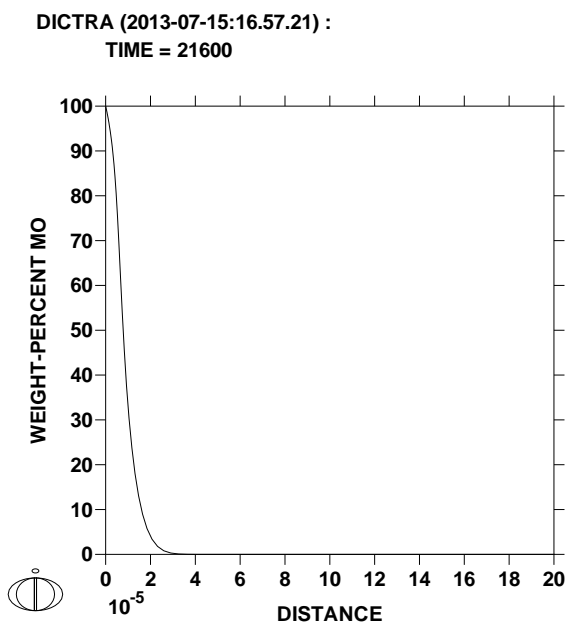


Figura 4.16 Porcentaje en peso de Mo con respecto a la distancia a la superficie en Ti a 1100°C

Al simular la difusión de Nb sobre Ti elemental el niobio se mantiene en la superficie y no difunde debido a que a 750° el Ti está en fase α y el Nb es un elemento betágeno. Esto concuerda con la bibliografía ya que los tratamientos superficiales por difusión se hacen a temperaturas mayores de 750°.

Cálculos termodinámicos:

Estos cálculos se basan en el cálculo de la concentración de especies gaseosas al añadir el activador. Las especies gaseosas que contengan Nb y Mo favorecerán la deposición de ambos en las muestras de Titanio. En los experimentos existen más sustancias que a la temperatura del experimento formaran especies gaseosas.

La figura 4.x muestra que a 800° se forma Cl_3Mo en fase gaseosa. Al tener una especie de Mo en fase gaseosa se favorecerá la difusión en los experimentos a 1100°C que utilicen activador.

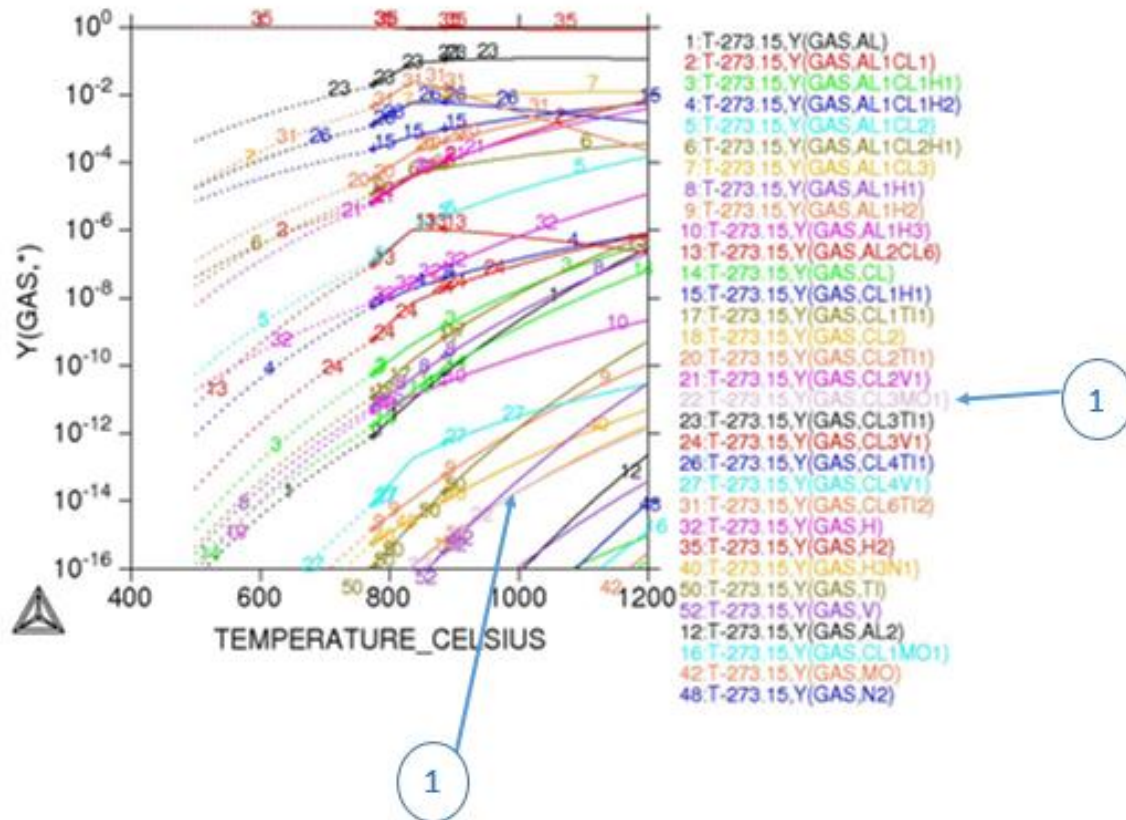


Figura 4.17 Especies gaseosas probables en los experimentos de Mo

El Cl y el Nb forman especies gaseosas también a partir de 800° pero son más probables como se puede ver comparando la figura 4.17 y 4.18. Dando lugar a que los experimentos que difunden Nb a 1100°C se espera que el activador sea más efectivo que en los de Mo. En los experimentos a 1100°C el principal compuesto gaseoso que se forma es Cl_4Nb .

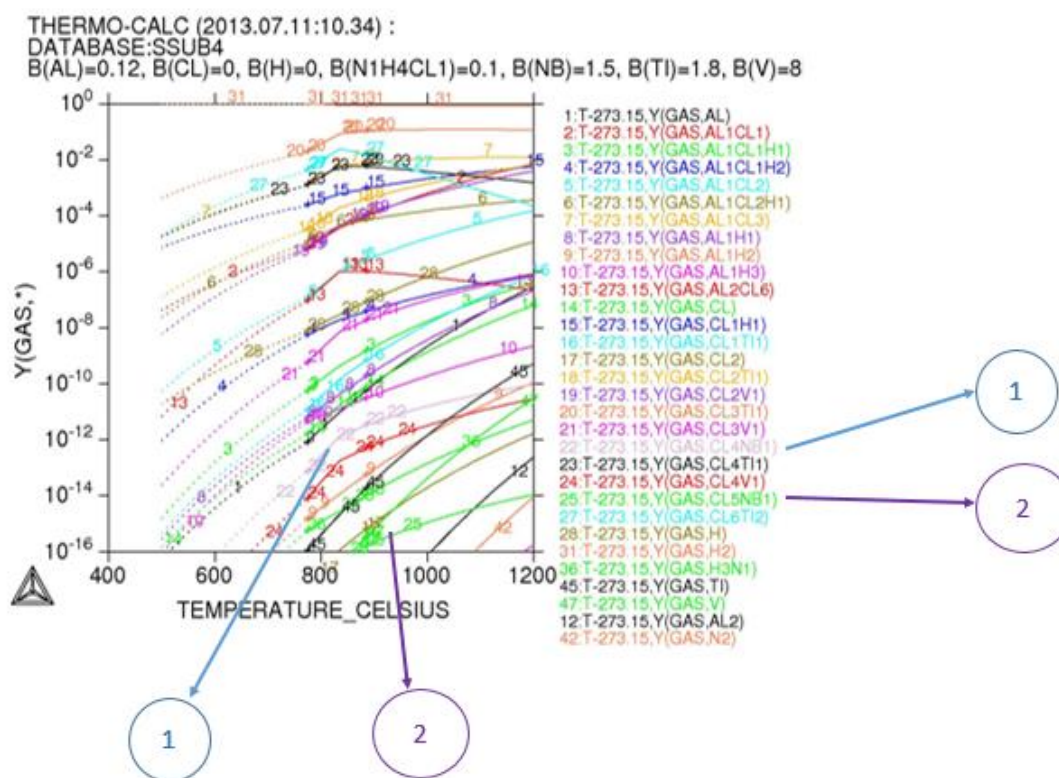


Figura 4.18 Especies gaseosas probables en los experimentos con Nb

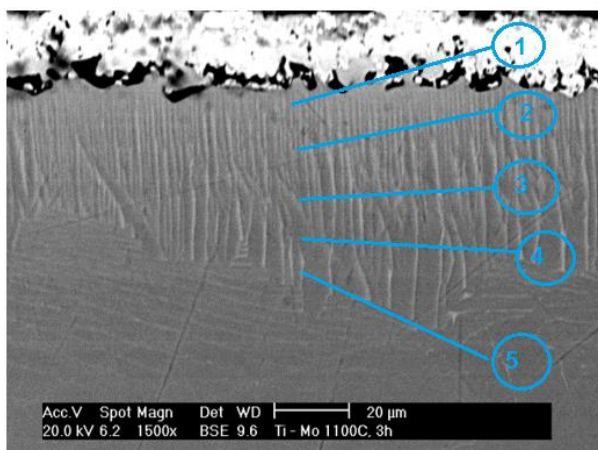
En ambos experimentos existen cloruros de titanio por lo que no se puede descartar que el activador ataque a la muestra.

4.3 Resultados experimentales

4.3.1 Experimentos a 1100°

Difusión de Mo sobre Ti elemental

En la figura 4.19 se muestra la sección transversal de una pieza de Ti con Mo como aleante. La zona superior de la muestra más brillante es la capa del recubrimiento compuesta por Mo y Cu. En el contacto entre el cobre y la muestra existe porosidad. En la superficie de la pieza se encuentra una zona donde coexisten la fase α y β del titanio laminar, encontrándose esta última en dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Se ha realizado un análisis a la zona difundida.



Posición	Mo wt%	Ti wt%
1	6.61	93.39
2	3.45	96.55
3	0.51	99.49
4	0.59	99.41
5	0.34	99.66

Figura 4.19 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C

Aparte en algunas zonas de la pieza se encontraba el crecimiento laminar distintas direcciones, en la figura 4.20 se muestra el encuentro de dos colonias de $\alpha+\beta$ formadas por la difusión.

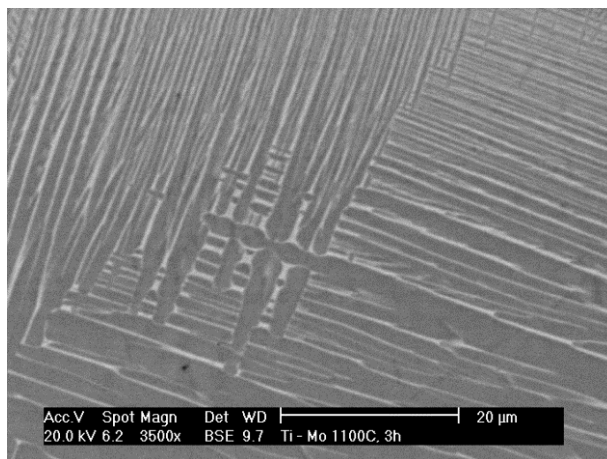


Figura 4.20 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C

Por ultimo esta pieza ha sido sometida a un análisis de línea 10 puntos (Figura 4.21) desde la superficie de la muestra hacia el interior. La distancia entre puntos es de 9.12 μm . Por lo tanto se ha estudiado hasta 82.08 μm de profundidad. Utilizando las leyes de Fick se simulo una profundidad de 45.19 μm , y en SEM la profundidad obtenida han sido de 55 μm , por lo tanto se puede afirmar que los cálculos previos se corresponden con la realidad. La figura 4.22 se debe representa el porcentaje en peso de Mo y Ti con respecto a la distancia a la superficie de la muestra. La profundidad a la que existe Mo en porcentajes relevantes es 55 μm .

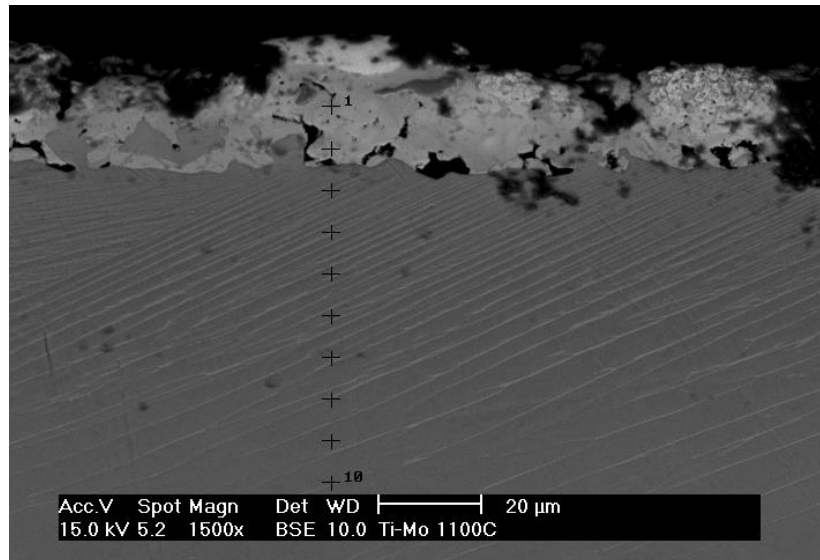


Figura 4.21 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C

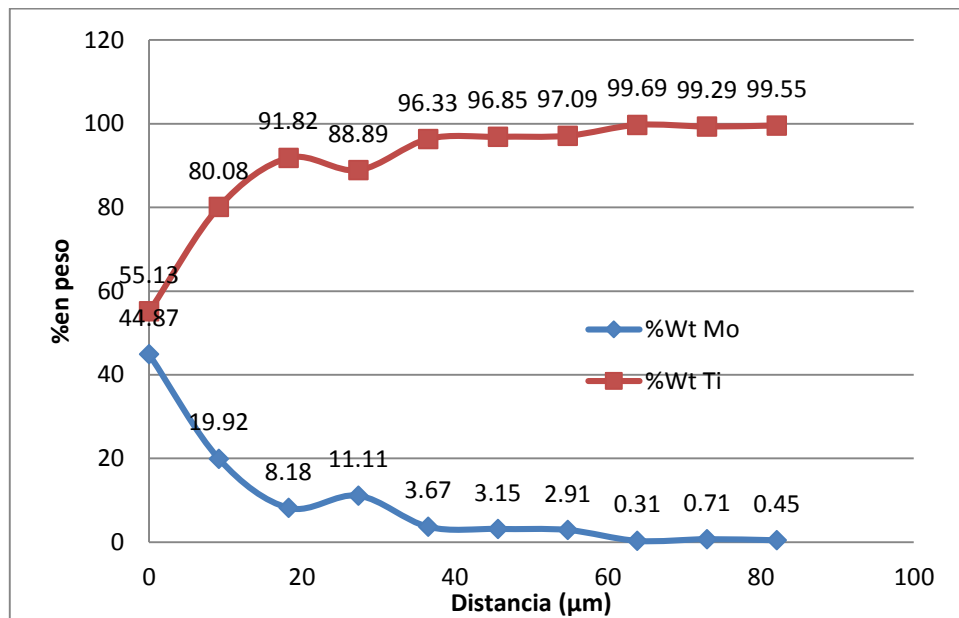


Figura 4.22 Porcentaje en peso de Mo y Ti con respecto a la profundidad

La adición de activador afecta a la difusión. En la superficie se crean zonas con alto contenido de Mo y conforme se aumenta la distancia a la superficie disminuye el tamaño de estas zonas (Figura 4.23). Se puede apreciar algo de porosidad esto se debe a que el cloro del activador ha atacado a la pieza, debido a los cloruros de titanio que se forman como se predijo en los cálculos termodinámicos.

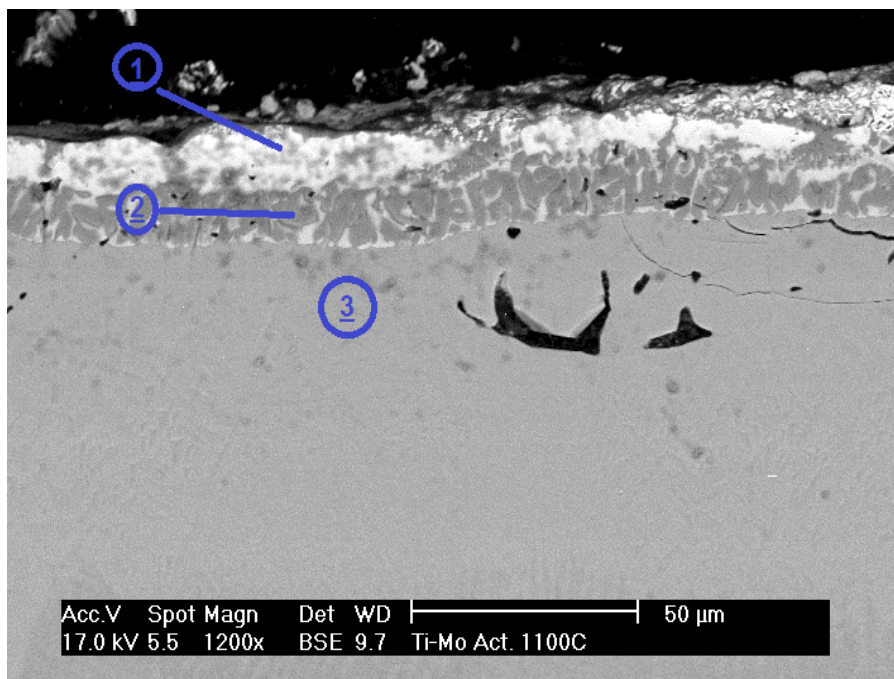


Figura 4.23 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 1100°C con activador

Cuando se añade el activador el porcentaje de Mo cerca de la superficie de la muestra es mayor que cuando no se le añade pero a su vez la distancia penetrada en la pieza es menor. Cabe destacar la presencia de N en la muestra, como en casos anteriores al usar el activador tenemos N en los puntos 2 y 3 (tabla 4.4).

Tabla 4.4 Análisis de los puntos de la figura 4.23

Punto	Mo wt%	Ti wt%	N wt%	Comentarios
1	35.11	64.89	0	La zona brillante tiene un alto porcentaje en Mo
2	0.32	90.46	9.23	La presencia de N se debe al uso del Activador
3	0.27	86.46	10.42	

El DRX muestra que la superficie está compuesta por Mo y TiO₂. El nitrógeno no aparece debido a que está por debajo de la capa de Mo (Figura 4.24).

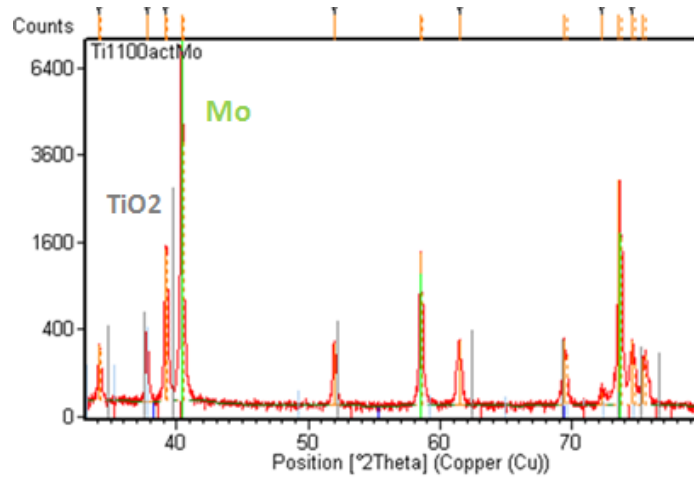


Figura 4.24 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Mo a 1100°C y activador

Difusión de Niobio sobre Ti elemental

La imagen 4.25 muestra un recubrimiento (Zona brillante) de cobre. Unido al recubrimiento hay pequeñas zonas de Ti- en fase β debido a la alta concentración de Nb como se predijo en DICTRA tanto en concentración como en distancia difundida. Seguidamente exista una zona $\alpha+\beta$ laminar en la que la concentración de Nb es decreciente (Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Análisis de los puntos de la figura 4.25

Punto	Nb wt%	Ti wt%	Comentarios
1	10.72	89.28	En la zona difundida la cantidad de Nb es elevada.
2	12.99	87.01	
3	2.05	97.95	Aun estando lejos de la zona de crecimiento equiaxial de Ti- β todavía es notoria la presencia de Nb
4	0.99	99.01	

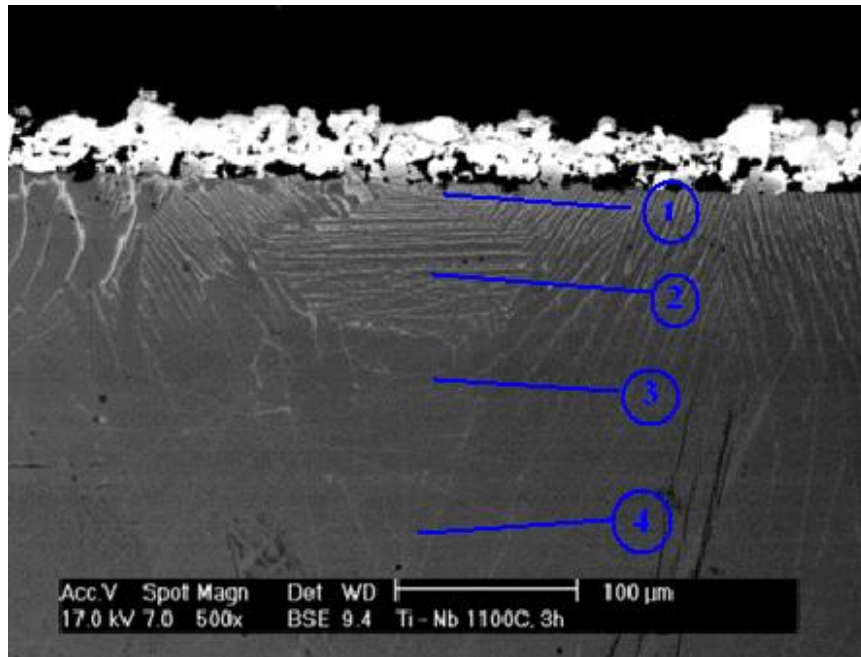


Figura 4.25 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 1100°C

En la figura 4.26 se aumenta el tamaño de la superficie de la muestra. Así se aprecia cómo sin una dirección preferencial se ha conseguido crear una fase $\alpha+\beta$ laminar.

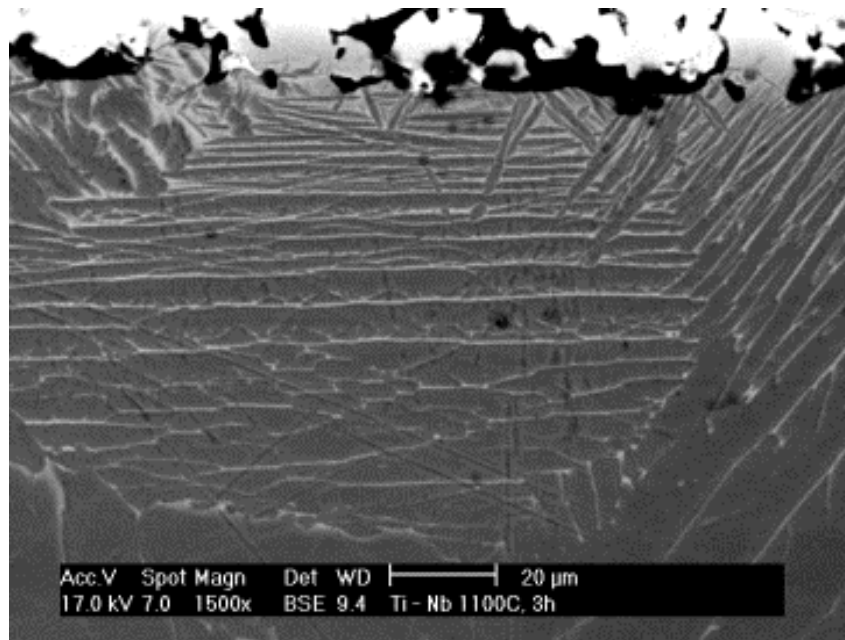


Figura 4.26 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 1100°C

Al añadir activador se N en los experimentos a 1100 al contrario que en los de 750 no existe la capa de óxido (Figura 4.27). Sí que existe una amplia zona con alto contenido en Nb. En esta zona existe el Ti en fase β que es el objetivo del experimento, en la parte inferior de esta capa existe una capa con algo de N de un gran tamaño (Tabla 4.6).

Tabla 4.6 Análisis de los puntos de la figura 4.27

<i>Posición</i>	<i>N wt%</i>	<i>Nb wt%</i>	<i>Ti wt%</i>	<i>Comentarios</i>
1	9.69	80.86	9.45	Zona con alto porcentaje de Nb
2	7.71	1.75	90.54	
3	0	1.91	98.09	Sustrato sin presencia de N
4	6.51	20.06	73.44	El N en este caso a formado una capa del orden de 30 μm
5	8.81	0.71	90.48	

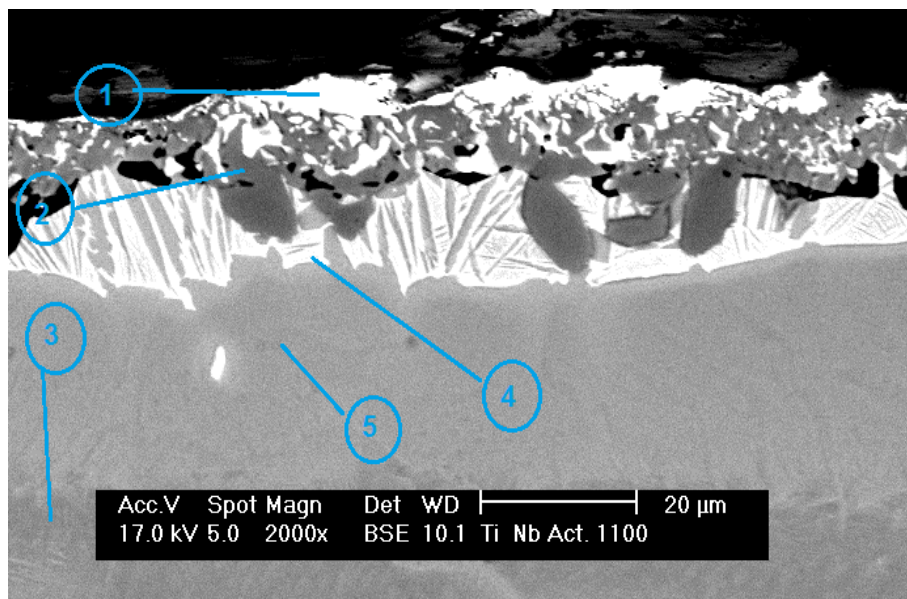


Figura 4.27 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 1100°C con activador

El análisis de la superficie de la muestra mediante DRX muestra que la superficie está compuesta por los compuestos NbTiN_2 y Nb_2N . Este resultado es consecuente con los resultados del SEM (Figura 4.28).

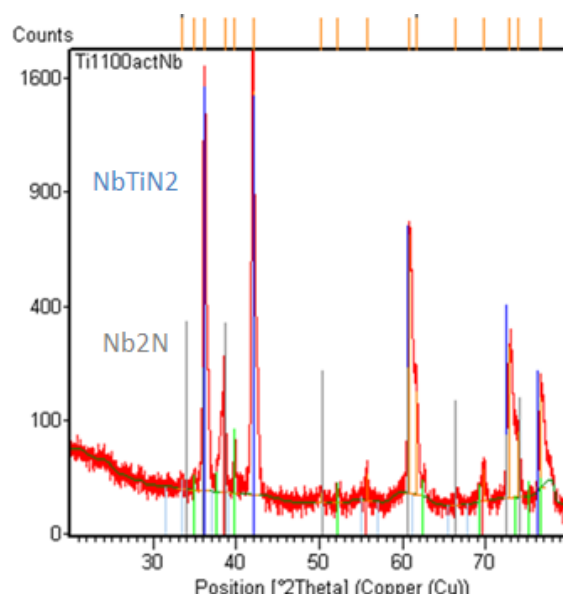


Figura 4.28 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Nb a 1100°C y activador

A la vista de los resultados obtenidos hasta el momento se está en posición de decantarse por la simulación en DICTRA con concentración del aleante solo en la superficie ya que los resultados son más aproximados a los reales (Tabla 4.7). Por lo tanto es más pareja a la realidad la simulación DICTRA la simulación del experimento con Nb que el de Mo. A su vez se puede afirmar que los datos bibliográficos de difusión de Mo y Nb en Ti son bastante precisos.

Tabla 4.7 Comparación de resultados para experimentos a 1100°C

Experimento	Profundidad simulada por dictra [μm]	Profundidad observada en SEM [μm]	Leyes de Fick
Ti-Mo 1100	120	40	45
Ti-Nb 1100	60	70	90

Como se predijo con los cálculos termodinámicos la deposición del Nb es mejor con activador que la del Mo debido a que las especies gaseosas que incluyen Nb son más probables que las de Mo.

Difusión de Mo sobre Ti-64

Figura 4.29 muestra la sección transversal de una muestra de Ti-64 en la que se ha difundido Mo. En la parte superior de la pieza el molibdeno ha difundido creando una capa de Ti en fase β , este era el objetivo del proyecto. Inmediatamente esta una zona de fase $\alpha+\beta$ equiaxial, esta no es la estructura original del Ti-64 ya que este tiene estructura laminar. Por último la zona más alejada de la pieza mantiene la estructura laminar.

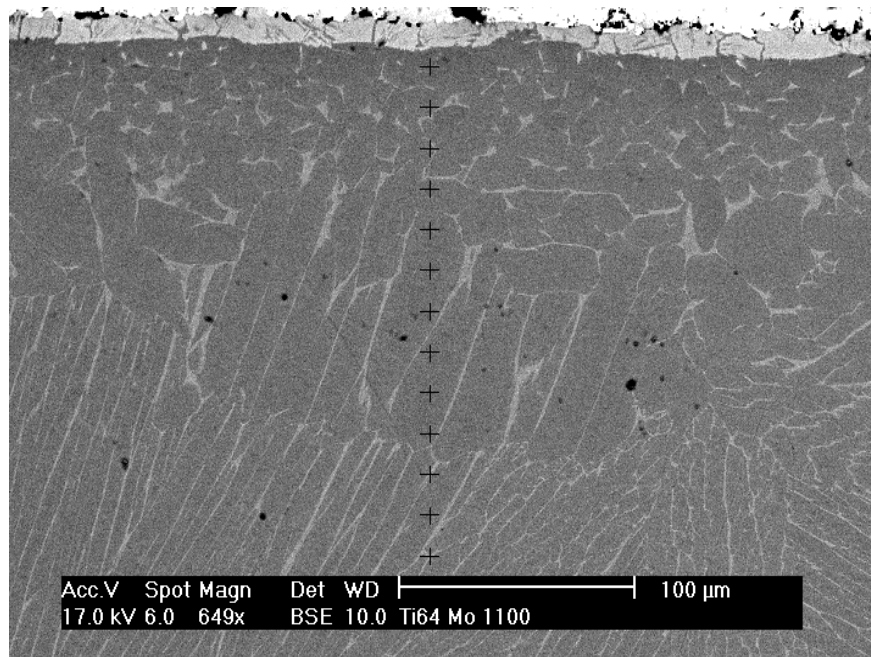


Figura 4.29 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 1100°C

Sobre esta muestra se ha realizado un análisis de puntos (Figura 4.x) El alto contenido en Mo y V en la superficie de la muestra provoca la capa de fase β , en la zona equiaxial como se predijo con DICTRA la concentración de V disminuye, ya que puede haber difundido hacia el interior. Las fluctuaciones de la concentración de V en el interior de la pieza (Puntos 10 y 14) se deben a que el estudio de la composición se ha realizado en un punto de fase β , en el resto de los puntos es fase α siendo así la concentración de V inferior (Figura 4.30).

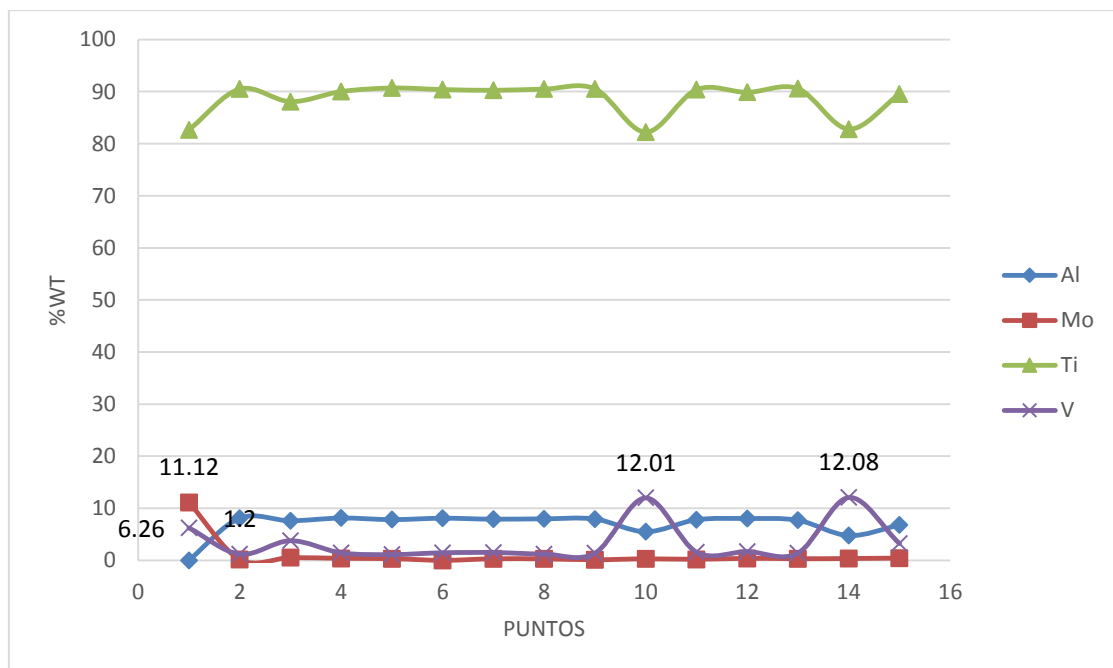


Figura 4.30 Porcentaje en peso de Al, Mo, V y Ti con respecto a la profundidad

El uso de activador provoca que el nitrógeno esté presente en la zona porosa (Punto 3), como ya se preveía debido a los cálculos termodinámicos previos. En este punto se ha realizado un análisis específico incluyendo N, debido al activador dando como resultado la tabla 4.8

Tabla 4.8 Porcentaje en peso de N, Mo y Ti en el punto 3 de la figura 4.30

N wt%	Mo wt%	Ti wt%
7.48	0.78	91.74

En los primeros dos puntos existe mucho molibdeno, por lo que se aprecia una zona en la que el titanio se encuentra en fase β , seguido de una zona α porosa. Inmediatamente existe una capa de fase β (Punto 4) debido a su alto contenido en V que es un elemento betágenos. Al concentrarse el V en esa zona ha provocado que el porcentaje en la zona inferior de vanadio sea aproximadamente de un 2%. Lo que induce a un mayor porcentaje de fase α . Figura 4.31

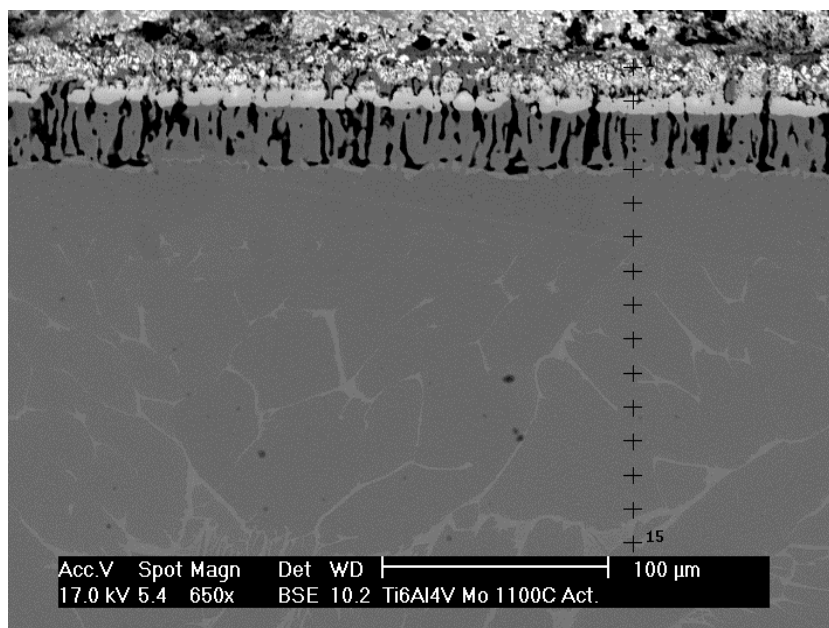


Figura 4.31 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 1100°C

La representación de los datos en la figura 4.32 da como resultado una idea de las diferentes partes de la muestra. La capa superficial de es Ti- β debido a la presencia del Mo Como se puede ver en los dos primeros puntos de la figura 4.x mientras que la segunda capa de Ti- β situada debajo de la zona columnar (Punto 4) de Ti- α está compuesta por Ti con V Figura 4.33.

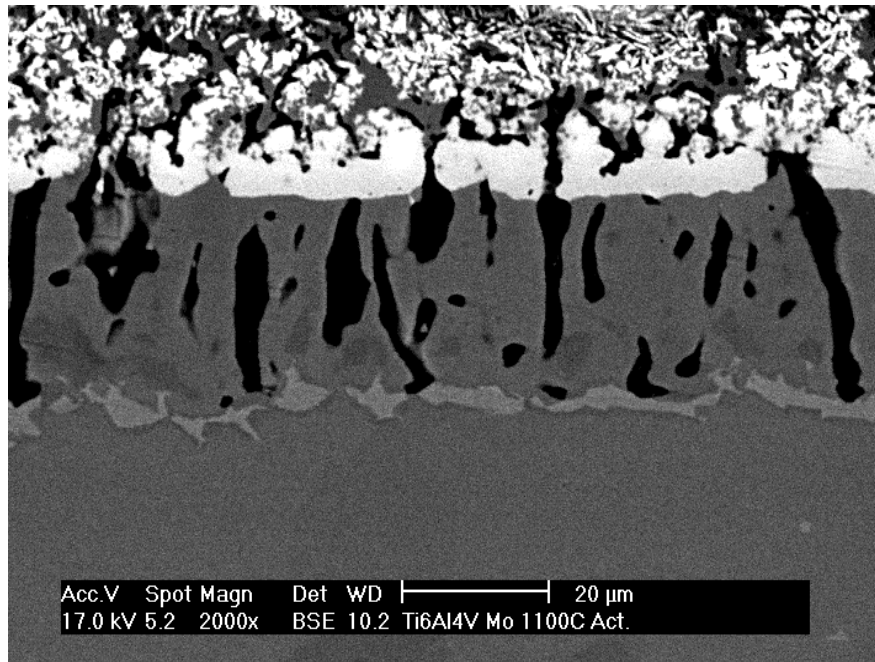


Figura 4.32 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 1100°C

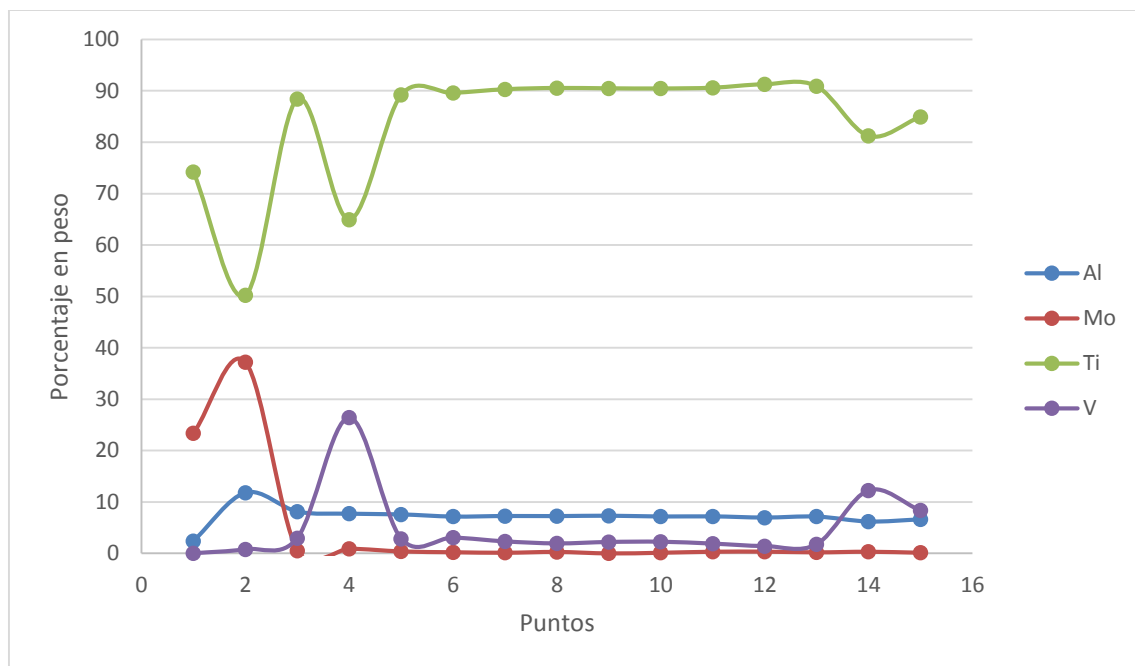


Figura 4.33 Porcentaje en peso de Al, Mo, Ti, V con respecto a la profundidad

Difusión de Nb en Ti-64

Al emplear como sustrato Ti-64 la superficie tiene una capa rica en Nb, por encima de una capa con cierto contenido de óxido además del recubrimiento de Cu (Figura 4.34). Existe una capa con Ti $\alpha+\beta$ debido a la presencia de V situada en la parte inferior de la capa de Óxido. La difusión de V crea una capa de Ti- α (Tabla 4.9).

Tabla 4.9 Análisis de los puntos de la figura 4.34

Posición	O wt%	Al wt%	Nb wt%	Ti wt%	V wt%	Comentarios
1	0	0	98.41	1.04	0.55	Zona Brillante mayoritariamente Nb
2	34.26	3.76	57.96	10	2.08	Capa con óxido
3	0	4.68	16.98	69.96	8.38	Zona mayoritariamente Ti- β debido a concentración 8% V y 17% Nb
4	0	7.07	0.72	90.14	2.08	En la fase α se aprecia una reducción de los aleantes betágenos Nb y V y un aumento de Al
5	0	6.93	0.37	89.9	2.8	

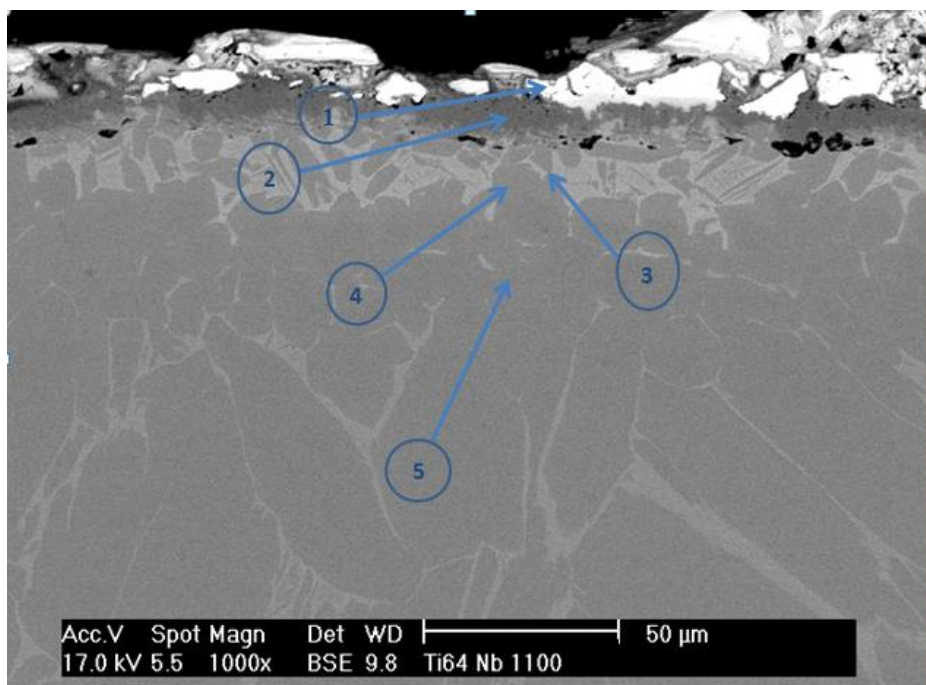


Figura 4.34 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 1100°C

La presencia del activador en este experimento la superficie brillante de la superficie de la muestra es Nb (Figura 4.35). Al usar activador vuelve a aparecer una capa que contiene N encima de la fase β , esta se debe a la presencia tanto de Nb como de Mo. Como predijo DICTRA existe una zona en el sustrato en el que el V ha difundido en la superficie (Puntos 5 y 6)

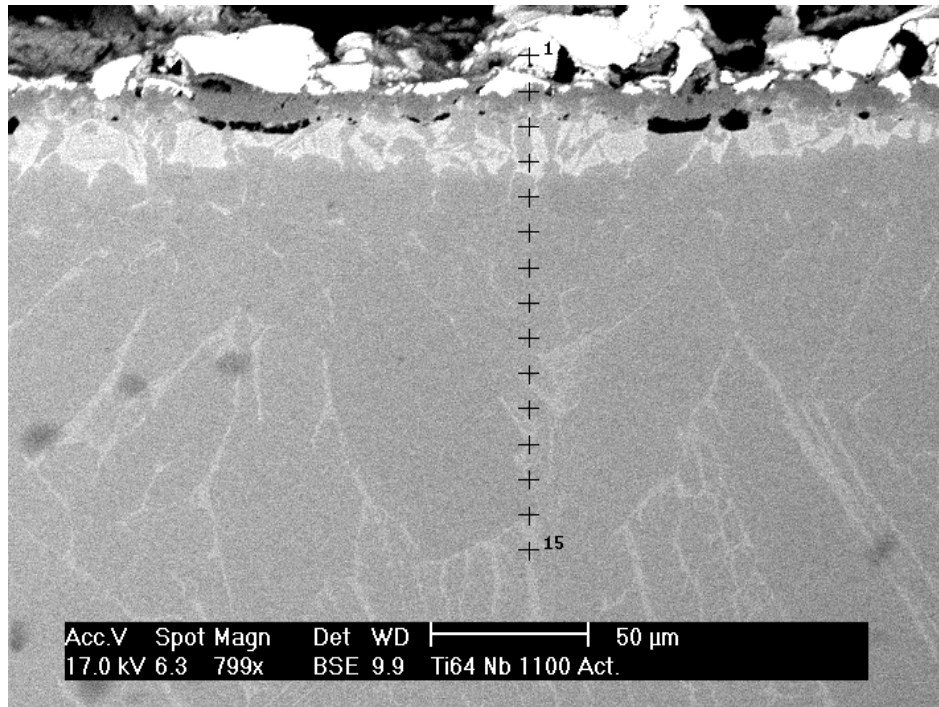


Figura 4.35 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 1100°C con activador

En la figura 4.36 se puede apreciar cómo cambia la concentración de cada material conforme se avanza en la profundidad en la muestra. En el primer punto se puede ver como es prácticamente Nb puro Después existe una zona donde la concentración de Nb es de 16% mientras que la de V es de 8% (Punto 3) donde al ser agentes betágenos hace predominar la fase β . Pasado el punto 4 debido a la disminución en concentración tanto de Nb como de V la fase α se vuelve predominante.

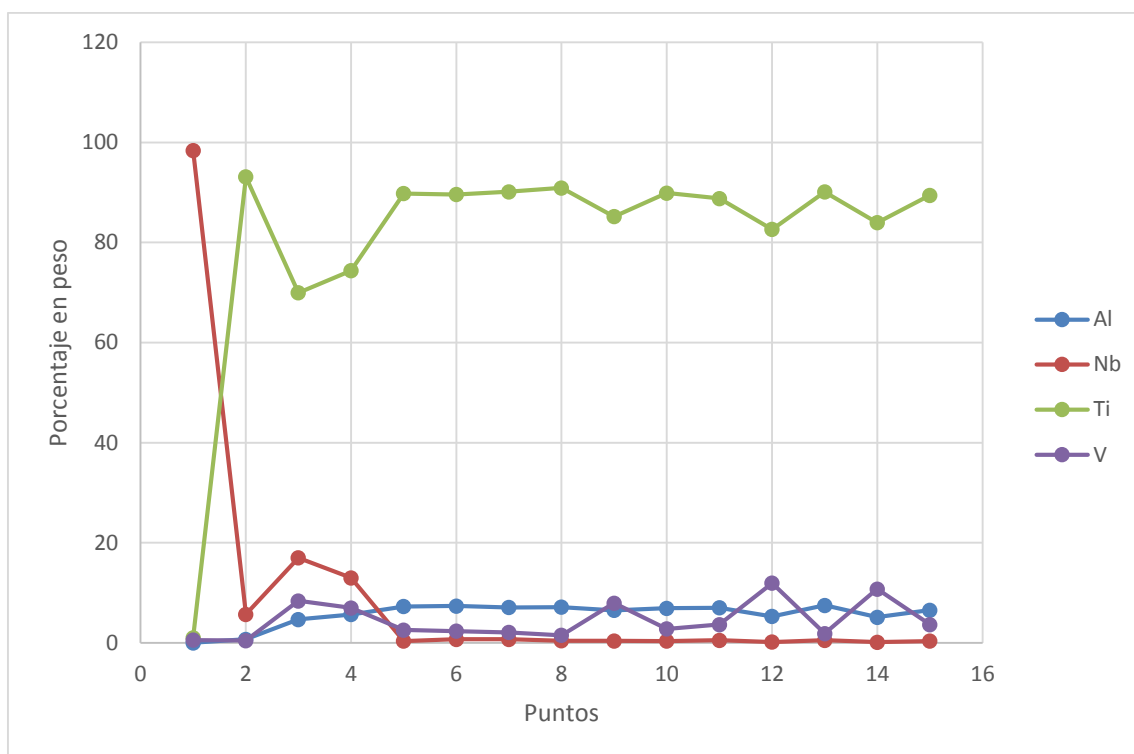


Figura 4.36 Porcentaje en peso de Al, Nb, Ti, V con respecto a la profundidad

4.3.2 Experimentos a 750°

Difusión de Mo en Ti elemental

Para el experimento a 750° en Ti con difusión de Mo se ha creado una capa compuesta mayoritariamente por Mo, con presencia de O (Figura 4.37). Justo en la zona inferior de esta capa existe otra capa que es un óxido de titanio que evita la difusión del Mo (Figura 4.X). En los resultados de la simulación de DICTRA se predice una difusión de 30 μm que no se produce debido a la capa de óxido que se crea en la realidad evitando la difusión. Los puntos estudiados del análisis están en la tabla 4.10

Tabla 4.10 Análisis de puntos de la figura 4.37

Posición	Mo wt%	Ti wt%	O wt%	Comentarios
1	88.89	2.79	8.32	Zona superior de la muestra donde predomina el Mo
2	0.48	76.89	22.63	Capa de Óxido de Titanio
3	0	99.89	0.10	Punto inferior de la muestra

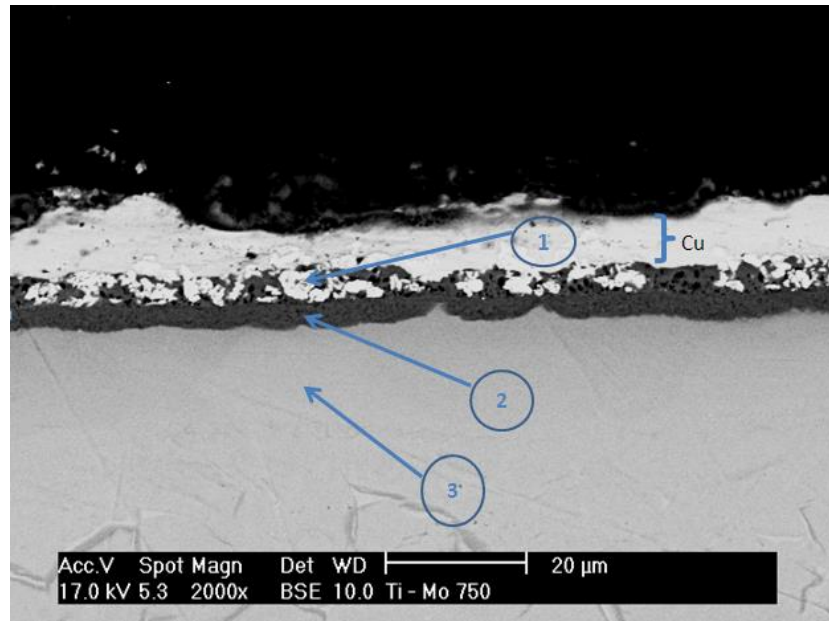


Figura 4.37 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 750°

Los resultados de la prueba de DRX son consecuentes con los resultados del SEM, ya que la superficie está compuesta por Mo principalmente y algo de MoO₂ (Figura 4.38).

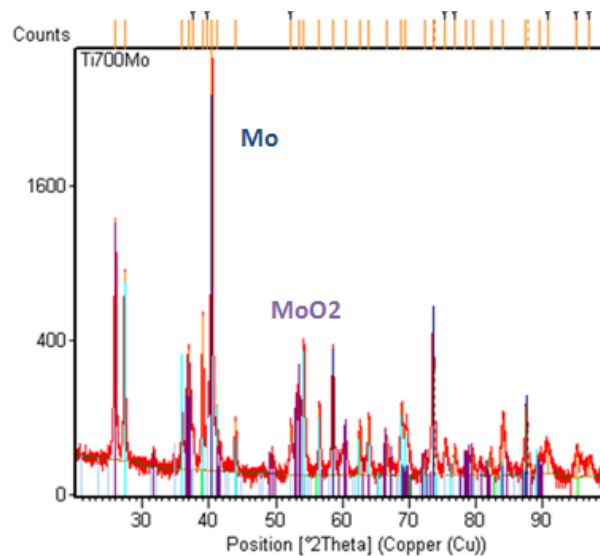


Figura 4.38 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Mo a 750°C

En el experimento con activador a 750° se forma una capa de Oxido en la superficie pero además entre la superficie y la muestra también se formó una capa en la que se encuentra N debido a que el activador es tetracloruro de Nitrógeno (Figura 4.39). Dentro de la capa de Oxido se encuentra trazas de Mo (tabla 4.10).

Tabla 4.11 análisis en los puntos de la figura 4.39

Posición	O wt%	Mo wt%	Ti wt%	N wt%	Comentarios
1	11.62	80.82	7.56	0	Trazas de Mo, parte más brillante
2	35.87	0.69	63.49	0	Capa de Óxido
3	19.99	0.44	80.07	0	Sustrato
4	17.19	0.39	71.74	10.68	Zona con N

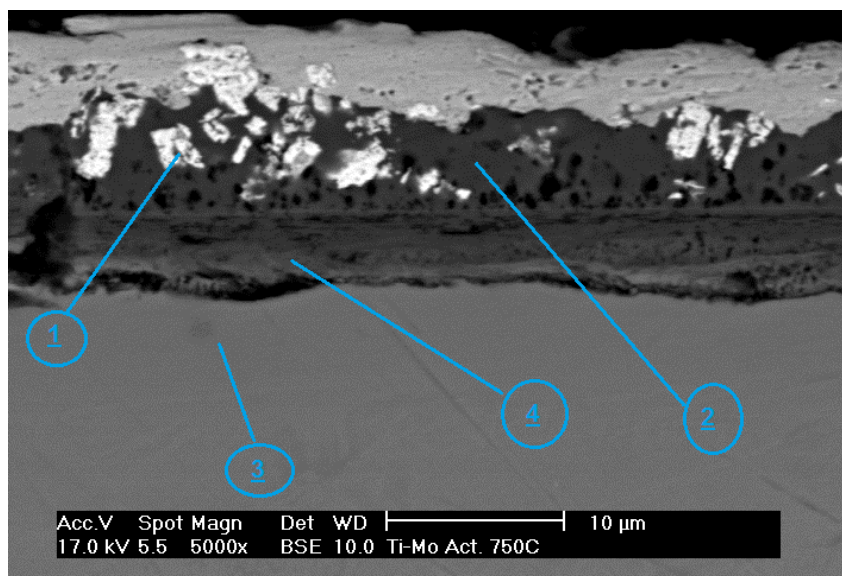


Figura 4.39 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Mo a 750°C con activador

Difusión de Nb en Ti elemental

Existe una capa de óxido bastante mayor en la pieza de Ti con Nb a 750° que en la de Ti Mo 750° (Figura 4.40). Dictra ya preveía que en este caso el Nb no iba a difundir por lo que no se puede culpar solo a la capa de óxido. En este caso el Nb se ha desprendido casi por completo y solo es apreciable una pequeña cantidad cerca de zona del cobre (Tabla 4.11).

Tabla 4.12 Análisis en los puntos de la figura 4.40

Posición	Nb wt%	Ti wt%	O wt%	Comentarios
1	46.4	14.99	38.61	Punto donde se encuentra niobio
2	0.42	57.1	42.48	Capa de óxido
3	0.11	82.48	17.1	

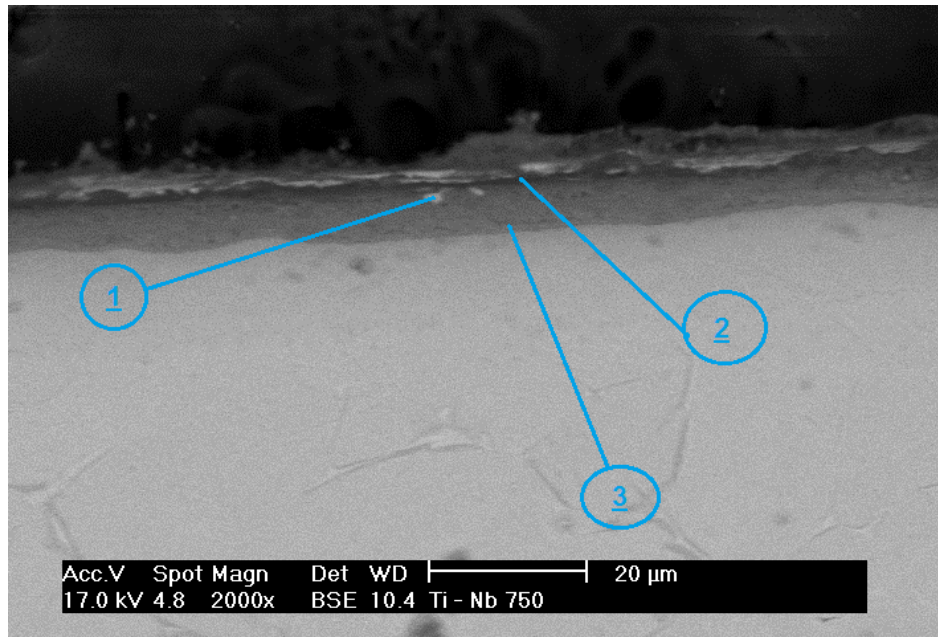


Figura 4.40 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 750°

El estudio de la superficie de la muestra es el mismo que en el estudio de la muestra mediante SEM. La superficie está compuesta por TiO_2 , lo que evita la difusión (Figura 4.41).

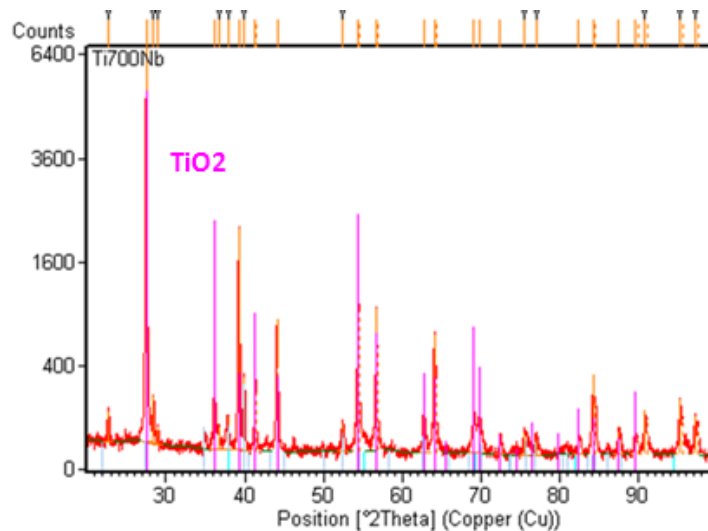


Figura 4.41 Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Nb a 750°C

Aun utilizando activador que en los cálculos termodinámicos el Nb iba a formar especies gaseosas este no ha difundido en la muestra (Figura 4.42 y tabla 4.12). Por lo que la utilización del activador en este experimento no ha tenido el efecto deseado.

Tabla 4.13 Análisis de los puntos de la figura 4.42

<i>Posición</i>	<i>O wt%</i>	<i>Nb wt%</i>	<i>Ti wt%</i>	<i>N wt%</i>
1	24.49	66.93	8.57	0
2	40.19	0.37	59.49	0
3	28	0.58	64.42	7
4	0	0	100	0

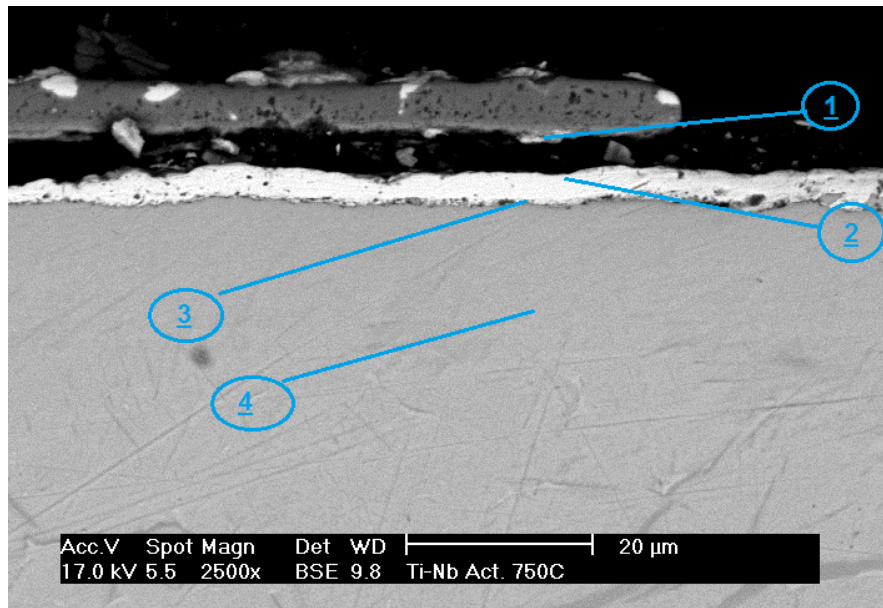


Figura 4.42 Imagen en electrones electrodispersados de Ti con difusión de Nb a 750°C con activador

En el análisis de la superficie de la muestra a 750° de Ti con difusión de Mo utilizando activador mediante DRX demuestra los resultados obtenidos en el SEM (Figura 4.43.a). La superficie está compuesta por Mo y Ti-O en su mayoría con alguna traza de Ti. El experimento con Nb confirma que la capa superior de la muestra tiene pequeñas trazas de Nb pero en su mayoría está compuesta por Oxido de titanio (figura 4.43.b).

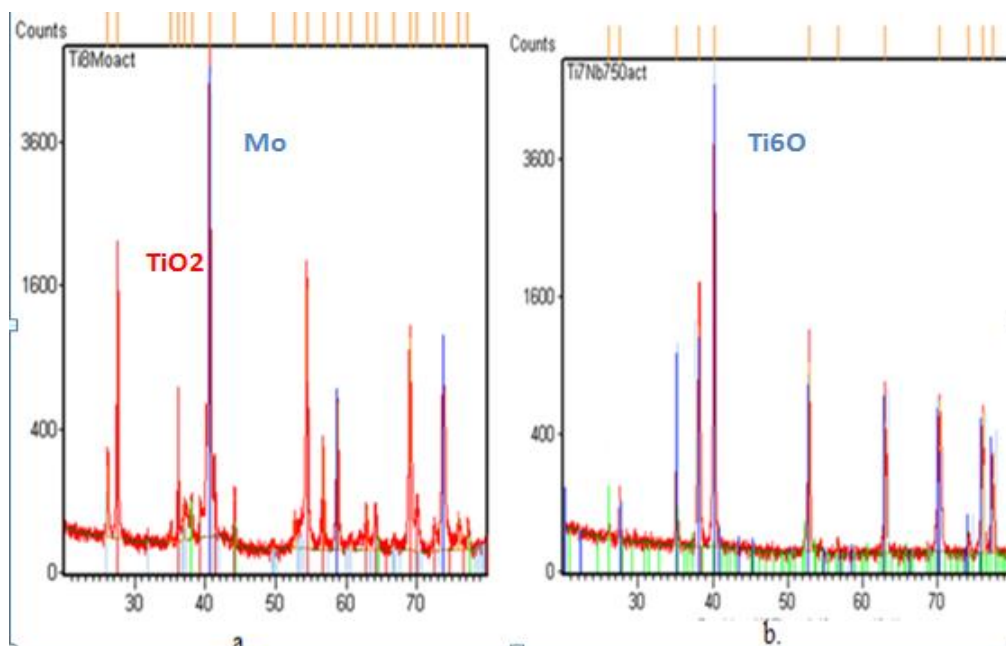


Figura 4.43.a Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Mo a 750°C y activador .b Imagen de espectro DRX de Ti con difusión de Nb a 750°C y activador

Difusión de Mo en Ti-64

Los resultados de la pieza de Ti-64 en la que se difunde Mo se ve como no se ha conseguido crear una capa de fase β por la capa de óxido presente. Debajo del recubrimiento de cobre todavía quedan trazas de Mo. La concentración de vanadio debajo de la capa de óxido la concentración de V ha disminuido debido a la difusión como predijo DICTRA (Tabla 4.13). El Mo se ha depositado de forma no homogénea en la superficie de la muestra (Figura 4.44).

Tabla 4.14 Análisis en los puntos de la figura 4.44

Posición	O wt%	Mo wt%	Ti wt%	Al wt%	V wt%	Comentarios
1	17.05	81.11	1.84	0	0	Zona Brillante
2	41.29	0.86	54.93	2.92	0	Capa de Oxido
3	0	0	89.86	7.95	2.19	Disminución de V más fase α
4	0	0.61	85.93	6.17	7.29	Mayor V más fase β

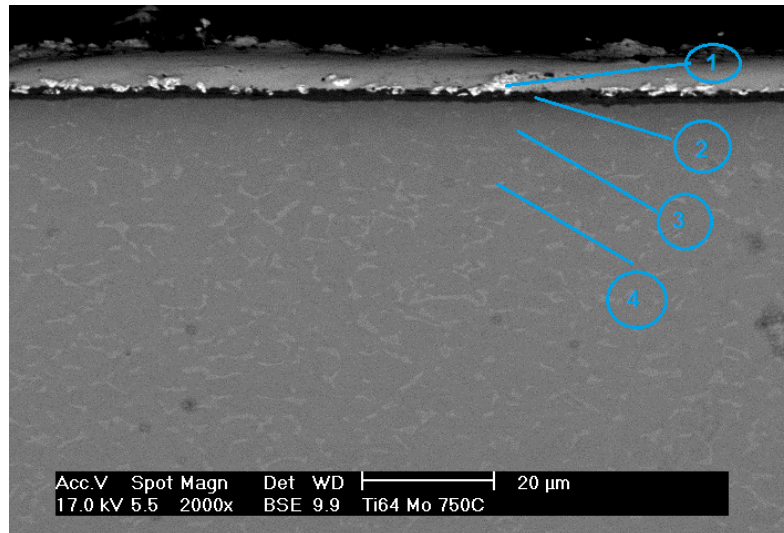


Figura 4.44 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 750°C

Al difundir Mo en Ti-64 en presencia del activador se produce un poco de porosidad debido al cloro (Figura 4.45). En Ti existían dos capas una con O en la superficie y otra que además contenía N, en este caso la capa de N no aparece. Es interesante en este experimento comparado con el anterior que parece ser que el Aluminio de la superficie de la muestra se ha debido volatizar ya que desaparece, mientras que el vanadio como sucediera en el experimento anterior ha precipitado (Tabla 4.14). El oxígeno aparece en el sustrato provocando α -casing (estabilización de fase α) ya que el oxígeno es un elemento que favorece la creación de fase α .

Tabla 4.15 Análisis en puntos de la figura 4.45

Posición	O wt%	Al wt%	Mo wt%	Ti wt%	Comentarios
1	34.12	0.32	12.12	53.44	Zona Brillante dentro del recubrimiento de cobre
2	15.04	0.3	0	84.66	Capa de Oxido
3	33	0.8	58.98	7.23	Zona Brillante dentro de la capa de Oxido
4	9.16	0.86	1.08	88.89	Sustrato sin Al o V

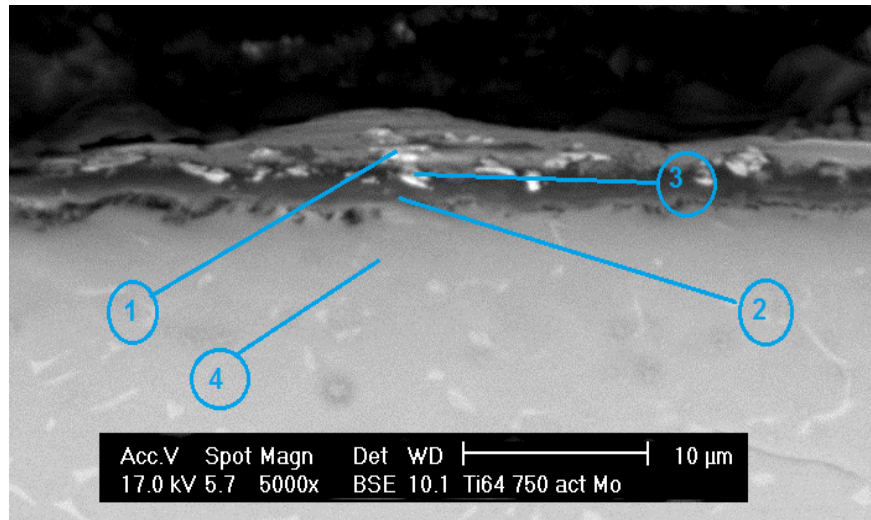


Figura 4.45 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Mo a 750° con activador

Difusión de Nb sobre Ti-64

Cuando el Nb es el metal que se va a difundir en Ti-64 la capa de óxido evita la difusión (Figura 4.46 y tabla 4.14). Al utilizar como sustrato el Ti-64 si se ha cambiado la microestructura del mismo, ya que pasa a ser equiaxial con una disminución de V en la superficie de la muestra. DICTRA muestra este descenso en su simulación.

Tabla 4.16 Análisis en los puntos de la figura 4.46

Posición	O wt%	Al wt%	Ti wt%	V wt%	Nb wt%	Comentarios
1	34.26	3.76	57.96	4.01	0	Capa de Oxido
2	0	8.09	89.83	2.08	0	Capa con menor V, mayor cantidad de fase α
3	0	5.17	81.96	12.88	0	Zona con más V, mayor cantidad de Fase β

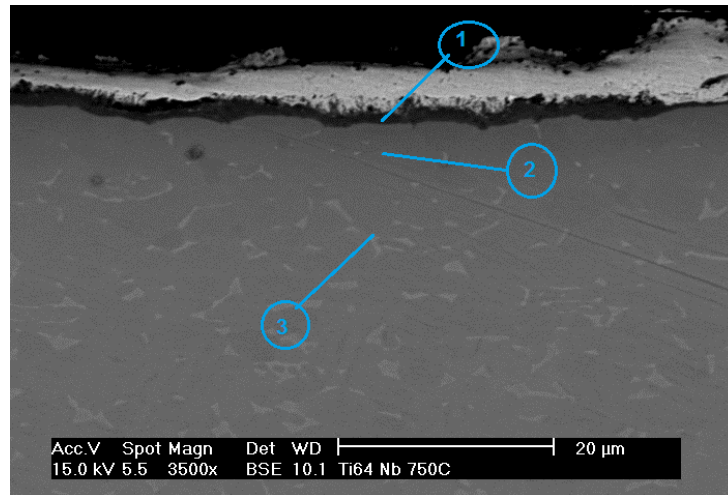


Figura 4.46 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 750°C

El activador en el sustrato no consigue mejorar la difusión de Nb en Ti-64. El Nb en la mayoría de la pieza se ha desprendido, quedan algunas partes donde se aprecian partículas de Nb (Figura 4.47). En el sustrato la estructura cambia de ser laminar a equiaxial.

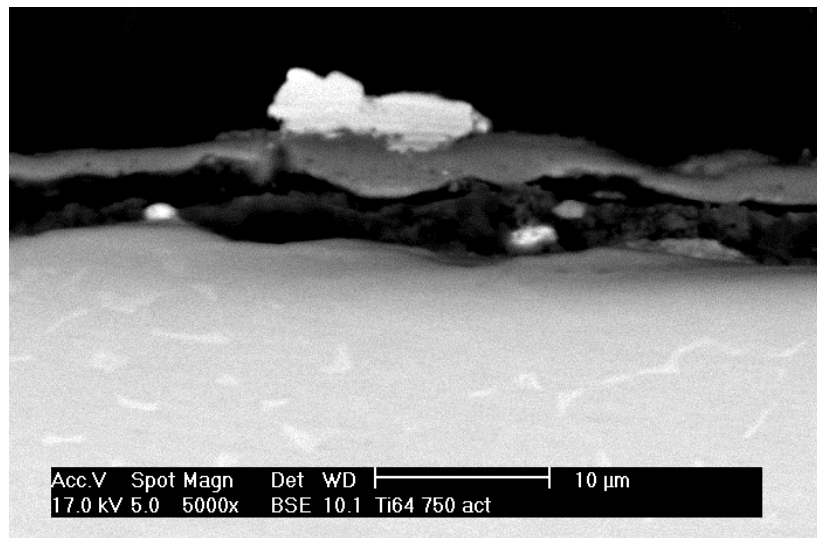


Figura 4.47 Imagen en electrones electrodispersados de Ti-64 con difusión de Nb a 750°C con activador

La prueba de DRX para la pieza en la que se difunde Mo (Figura 4.48.a) tiene una capa superficial compuesta por Mo, O y Ti. Mientras que al utilizar el Nb en el SEM vimos que se había desprendido el Nb por lo que la prueba de DRX dice que la superficie está compuesta por Ti y O (Figura 4.48.b).

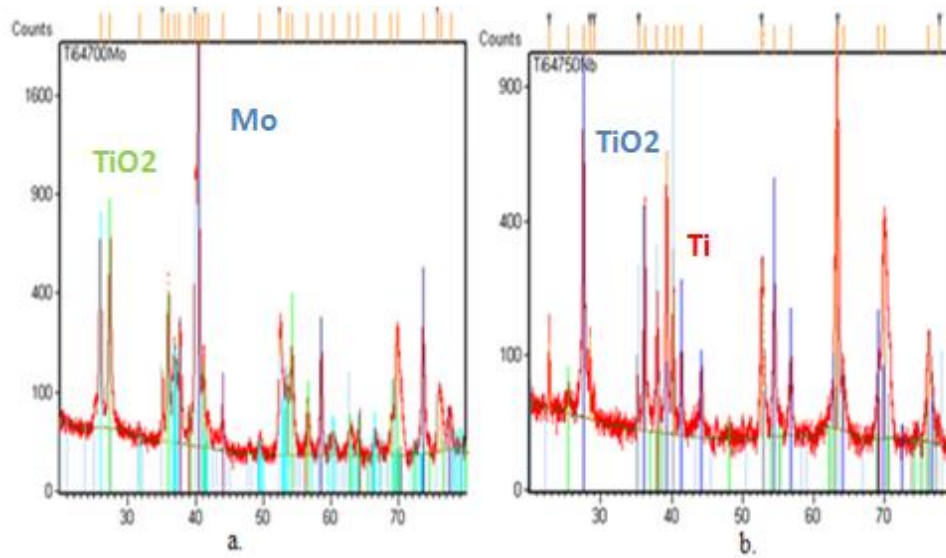


Figura 4.48.a Imagen de espectro DRX de Ti-64 con difusión de Mo a 750°C y activador b. Imagen de espectro DRX de Ti-64 con difusión de Nb a 750°C y activador

5. Conclusiones y futuras líneas de investigación

5.1 Conclusiones

Alcanzado mayor conocimiento en los tratamientos superficiales mediante difusión se consigue cumplir el objetivo de estudiar, simular y modificar superficies de aleaciones de Ti.

La difusión de Mo y Nb en Ti a 1100° se cambia la microestructura original del titanio en la superficie pasando a ser $\alpha+\beta$ laminar. La simulación mediante DICTRA del experimento de difusión de Mo no es muy precisa por el modelo utilizado, mientras que el modelo utilizado para el cálculo de Nb sí que se corresponde a la realidad. Por ello el resto de los experimentos se simulan de la misma manera.

Los resultados más importantes se producen al utilizar Ti-64 ya que al difundir Nb y Mo se consigue crear una capa de fase β en la superficie de las muestras. Este era el principal objetivo del proyecto. Además se cambia la microestructura de la muestra de $\alpha+\beta$ laminar a $\alpha+\beta$ equiaxial. La simulación del experimento ya predecía la difusión de Mo y Nb.

El activador en los experimentos a 1100°C crea una capa porosa debido al ataque del Cl al Ti como se presumía debido a los cálculos termodinámicos. El activador es más efectivo en los experimentos de Nb que en los de Mo ya que las especies gaseosas formadas de Nb son más probables que las formadas de Mo, esto se calculó y los experimentos lo corroboraron.

Con DICTRA se predijo que el Nb no iba a difundir en los experimentos a 750°C y la difusión no se predijo ni utilizando el activador. En cambio DICTRA si predijo una difusión de 30 μm a la hora de difundir Mo, pero la realidad fue distinta ya que no difundió en ninguno de los experimentos.

Por lo tanto se ha ratificado a DICTRA como un programa adecuado para simular la difusión siempre que el experimento este correctamente definido cumpliéndose el objetivo.

5.2 Líneas de investigación futuras

Existen muchas posibles líneas de investigación para este trabajo, a continuación se explican unas de las más importantes:

- Se puede aumentar el tiempo de difusión o la temperatura y así poder aumentar o disminuir la superficie difundida.
- El estudio detallado de propiedades mecánicas como el módulo de Young, dureza o la resistencia al desgaste para optimizar el proceso.
- Analizar la biocompatibilidad de la superficie de las muestras aleadas con Mo para un posible uso biomédico.

- Estudiar el comportamiento de las superficies de las muestras difundidas frente a la corrosión.
- Simular diferentes experimentos con el fin de optimizar el proceso de fabricación de estas piezas.

6. Referencias

- [1]<<Elementos Titanio>> (Online) Consultado en Abril 2013.
<http://elementos.org.es/titanio>
- [2]<<Proceso de obtención del Titanio>> (Online) Consultado en Junio 2013
<http://www.es.scribd.com/doc/56499988/23/PROCESO-DE-OBTENCION-DE-TITANIO>
- [3]<<Propiedades Titanio>> (Online) Consultado Junio 2013
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ti.htm>
- [4]<<Método de Kroll>> (Online) Consultado Agosto 2013
http://prezi.com/tqbifl9nul69/metodo-de-kroll/?utm_source=website&utm_medium=prezi_landing_related_solr&utm_campaign=prezi_landing_related_author
- [5] <<Proceso FCC Cambridge>> (Online) Consultado Agosto 2013
http://www.nottingham.ac.uk/~enzgzc/FFC_Process.htm
- [6]<<Estructura titanio>> (Online) Consultado Abril 2013
<http://web-o-rama.net/titanium/1properties.html>
- [7] Lutjering, Gerd; Williams, James C. Titanium. (pp. 15-50). Springer-Verlag.
- [8]<<Ti y sus aleaciones>> (Online) Consultado Julio 2013
<http://ingenieriademateriales.wordpress.com/2012/03/03/manual-del-titanio-y-sus-aleaciones/>
- [9]<<Ti-64>> (Online) Consultado Junio 2013
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTP641>
- [10]<<Ti-64>> (Online) Consultado Junio 2013
<http://spanish.chtitanium.com/Titanium-grade-5/>
- [11] Peng X, Xia C, Liu Y., Wang J. *Surface molybdenizing on titanium by halideactivated pack cementation*. Surface & Coatings Technology, Vol. 203, Pgs. 3306–3311. 2009.
- [12] MARTIN HIJAS DE IGLESIAS, BEATRIZ, 2011. *MOLIBDENIZADO-ALUMINIZADO DE SUSTRATOS DE TITANIO Y DE Ti6AL4V PULVIMETALÚRGICO Y LAMINADO MEDIANTE PACK CEMENTATION*, Universidad Carlos III de Madrid
- [13] Fogagnolo, J. B.; Rodrigues, A. V.; Lima, M. S. F.; Amigo, V.; Caram, R, 2013. *A novel proposal to manipulate the properties of titanium parts by laser surface alloying*. SCIEDIRECT

[14] Liu X, Chu P.K, Ding C. *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*. Materials Science and Engineering, Vol.47, Pgs. 40-130. 2004.

[15]D. CALLISTER JR, W., 1996. Difusión. In: REVERTE, ed., *Ciencia e ingeniería de los materiales*. PP. 95-108.

[16]P. ELLIOT, R., 1962. *Diffusion in titanium and titanium alloys*.

[17]Shackelford, James F., 2001. *Materials Science and Engineering Handbook*. James F. Shackelford